



Absorption à deux photons et photochromisme de complexes de ruthénium : application au stockage optique de données

Paul Savel

► To cite this version:

Paul Savel. Absorption à deux photons et photochromisme de complexes de ruthénium : application au stockage optique de données. Matériaux. Université de Rennes, 2014. Français. NNT : 2014REN1S090 . tel-01127641

HAL Id: tel-01127641

<https://theses.hal.science/tel-01127641>

Submitted on 7 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Science des matériaux

Ecole doctorale Sciences De La Matière

présentée par

Paul SAVEL

Préparée à l'unité de recherche 6226 CNRS
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
(U.F.R. Structure et Propriétés de la Matière S.P.M.)

**Absorption à deux
photons et
photochromisme de
complexes de
ruthénium :
Application au
stockage optique de
données.**

**Thèse soutenue à Rennes
le 27 janvier 2014**

devant le jury composé de :

Gilles LEMERCIER

Professeur, Université de Reims/ Rapporteur

Bouchta SAHRAOUI

Professeur, Université d'Angers / Rapporteur

Joëlle RAULT-BERTHELOT

Directeur de recherche CNRS, Université de
Rennes 1 / *Examineur*

Jean-Pierre MALVAL

Maître de conférence, Université de Haute Alsace /
Examineur

Huriye AKDAS-KILIG

Maître de conférence, Université de Rennes 1 /
Examineur

Jean-Luc FILLAUT

Directeur de recherche CNRS, Université de
Rennes 1 / *Directeur de thèse*

REMERCIEMENTS

Pour ces trois merveilleuses années que j'ai passé à Rennes pour le développement de cette thèse, je dois remercier principalement Jean-Luc Fillaut et Huriye Akdas-Kilig qui m'ont permis de rejoindre leur équipe. Equipe dans laquelle j'ai pu m'épanouir pleinement scientifiquement avec des oreilles attentives à tous mes questionnements et interrogations qui ont surgi durant ces trois ans. En plus d'une aide précieuse, ils m'ont fait profiter des relations professionnelle-amicales qui m'ont permis de faire de nombreux déplacements professionnels (dont j'étais très friand), notamment en Chine, se traduisant par l'apprentissage de nouvelles compétences aux frontières d'autres disciplines (physique, sciences des matériaux) et aussi, plus important, de faire la rencontre de personnes qui m'ont enrichies à la fois personnellement et scientifiquement. Pour tout cela, je les en remercie grandement.

Dans la catégorie des institutions indispensables à la réalisation de ce travail dont je pense que les remercier ne sera pas de trop, le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche en premier lieu et en particulier Valérie, qui je n'en doute pas, a joué un grand rôle dans l'attribution de ma bourse de recherche ainsi que Laurent et Geneviève pour la relève. L'école doctorale *Sciences de la matière* et ses représentants qui ont accepté mon dossier universitaire et qui organisent les journées des doctorants nous permettant d'avoir un large horizon des différentes spécialités de l'école. Je retiendrai comme souvenir marquant les étudiants du Cermav pour la réduction des émissions des gaz azotés lors des processus de compostages ainsi que les étudiants de l'INSA pour l'étude thermique et de l'humidité des plaques de plâtres. Enfin, je tiens à remercier l'Institut des sciences chimiques de Rennes (UMR 6226 représente !) pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je tiens à remercier personnellement tous les membres de mon jury pour avoir accepté d'y participer et de juger mon travail, Mme la présidente Joëlle Rault-Berthelot, Mrs les rapporteurs Gilles Lemerrier et Bouzha Sahraoui et enfin Mr Jean-Pierre Malval. Les différentes remarques qui ont été soulevées lors de ma soutenance ont été pour moi précieuses et m'ont permis de prendre du recul sur ce sujet.

Je pense devoir beaucoup aussi à toutes les personnes qui, à un moment ou à un autre m'ont permis de me guider dans cette voie. Je pense en premier lieu à ma famille qui a toujours été là pour m'encourager, me soutenir et partager les bons comme les mauvais instants. L'enseignement scolaire n'a pas toujours été pour moi une partie de plaisir mais j'ai toujours trouvé dans les cours scientifiques suffisamment d'intérêt pour supporter tous les autres disciplines. Je tiens à remercier à ce titre le Professeur Boyer qui pendant deux ans n'a cessé de me faire entrevoir la magie de la physique-chimie et en particulier la chimie organique. C'est tout naturellement que je lui dois en partie la suite de mon parcours universitaire. Durant les six années qui ont suivi, j'ai pu compter sur mon compère de lycée Michou qui lui aussi est tombé dans la marmite. Les longues et intenses discussions chimico-philosophiques que nous avons partagé ont été pour moi salvatrices. Dans cette catégorie je tiens à remercier profondément celle qui a été de tout temps à mes côtés, tantôt phare dans la nuit, tantôt conseillère hors-pair, elle supporta tout mes moments d'angoisse et n'avais pas son pareil pour me mettre des coups de pieds au cul. Pour tous cela Jane je l'en remercie.

Enfin, je voulais finir en saluant tous ceux qui ont fait que la vie à Rennes a été un plaisir. Hélène fut la première personne que j'ai rencontrée dans cette ville, j'ai partagé avec elle de très bon moment durant un peu plus d'un an qu'à durer notre colocation et ça continue encore aujourd'hui. Je n'oublie pas non plus toutes les personnes que j'ai rencontré au laboratoire et qui y ont rendus la vie plus agréable, en premier rang desquels Julien, Yves-Marie, Murielle mais aussi Lucies (X2), tous les compagnons d'apéro de Catalyse avec en particulier Jérémy et William ainsi que tous les étudiants, thésards et post-docs qui se sont succéder durant ces trois ans. Pour finir je voudrais remercier toutes les personnes que j'ai rencontré et avec qui j'ai apprécié de

partager du temps, Flo, Thomas et toute la coloc du 273, Hélène, Francis, Greg et Emilie, qui m'ont joyeusement accueilli durant les derniers mois de rédaction et qui continue de le faire encore actuellement.

TABLE DES MATIERES

Remerciements.....	1
Table des matières.....	3
Introduction Générale	9
Stockage optique de données.....	9
Absorption à deux photons : nouvel outil pour le stockage optique de données.....	10
Association du photochromisme et de l'A2P	12
Mode de lecture et d'écriture	13
Plan de la thèse	14
Références bibliographiques.....	15
Chapitre I	17
Introduction.....	18
Propriétés photo-physiques des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	18
Absorption à deux photons	20
Principe.....	20
Techniques de mesure.....	22
Fluorescence induite à deux photons (TPEF)	22
Z-scan	23
Absorbeurs bi-photoniques organiques, relation structure-propriété	23
Systèmes quadripolaires	23
Systèmes octupolaires	26
Dendrimères.....	30
Les complexes de coordination en absorption bi-photonique.....	32
Azobenzènes	37

Complexes de coordination et azobenzène	38
Azo ferrocène	38
Ruthénium poly-pyridines comportant un motif azobenzène	40
Les pseudo-Stilbène (pSB) organiques et le stockage optique de données	42
Birefringence photo-induite	44
A un photon	44
A deux photons	45
Photo-modulation du signal SHG	47
Conclusion	49
Références bibliographiques	50
Chapitre II	57
Introduction.....	58
Synthèse des ligands	59
Synthèse de la 4,4'-Diphosphonate-2,2'-Bipyridine	61
Synthèse des aldéhydes.....	62
Synthèse de 1	62
Synthèse de 2	62
Synthèse de 3	64
Synthèse des ligands.....	67
Caractérisation des ligands	68
Etude par spectroscopie RMN ¹ H	68
Etude par spectroscopie d'absorption	69
Etude par spectroscopie d'émission	69
Etudes des propriétés en optique non-linéaire	71
Synthèse des complexes de ruthénium	74
Caractérisation des complexes.....	77
Etude par spectroscopie RMN ¹ H	77
Complexes de type Ru(bpy) ₂ (Bpy)(PF ₆) ₂	77

Complexes de type Ru(bpy)(Bpy) ₂ (PF ₆) ₂	78
Complexes de type Ru(Bpy) ₃ (PF ₆) ₂	79
Etude par spectroscopie d'absorption	80
Etude par spectroscopie d'émission	81
Etude des propriétés d'Optique Non Linéaire (ONL) de 3 ^{ème} ordre	83
Conclusion	87
Perspectives.....	88
Références bibliographiques.....	89
Partie expérimentale.....	91
Généralités	91
Solvants et réactifs	91
Caractérisations des produits.....	91
Synthèse des produits	95
7-(diphenylamino)-9,9-di-n-octyl-9H-fluorene-2-carbaldehyde (2).....	95
2-bromo-7-(N,N-diphenyl-4-vinylaniline)-9,9-dioctyl-9H-fluorene (12).	95
7-(N,N-diphenyl-4-vinylaniline)-9,9-dioctyl-9H-fluorene-2-carbaldehyde (3).	96
Bpy-1	96
Bpy-2	97
Bpy-3	97
Ru(bpy) ₂ (Bpy-1)(PF ₆) ₂ (1).....	98
Ru(bpy) ₂ (Bpy-2)(PF ₆) ₂ (4).....	98
Ru(Bpy-1) ₂ Cl ₂	99
Ru(bpy)(Bpy-1) ₂ (PF ₆) ₂ (2).....	100
Ru(bpy)(Bpy-2) ₂ (PF ₆) ₂ (5).....	101
Ru(Bpy-1) ₃ (PF ₆) ₂ (3).	102
Ru(Bpy-2) ₃ (PF ₆) ₂ (6).	103
Chapitre III	105
Introduction.....	106

Synthèse des ligands	107
Synthèse du synthon « clé »	108
Synthèse des dérivés azobenzènes	109
Synthèse du ligand La	110
Synthèse du dérivé iodé 4.	110
Synthèse du ligand Lb.	111
Synthèse du ligand Lc.	112
Synthèse de la 2-bromopyridine 5.	113
Synthèse du ligand Ld.	113
Synthèse du ligand Le.	114
Synthèse du dérivé iodé 7.	114
Caractérisation des ligands.	116
Etude par spectroscopie RMN ¹ H	116
Etude par spectroscopie d'absorption	117
Photochromisme des ligands suivi par spectroscopie UV-visible	119
Etude cinétique de photo-isomérisation	121
Etude des propriétés d'Optique Non Linéaire (ONL) de 3 ^{ème} ordre	123
Synthèse des complexes de ruthénium	127
Caractérisation des complexes de ruthénium	128
Etude par spectroscopie RMN ¹ H	128
Etude par spectroscopie d'absorption	130
Etude par spectroscopie d'émission	131
Photochromisme des complexes suivi par spectroscopie UV-visible	133
Etude des propriétés d'Optique Non Linéaire (ONL) de 3 ^{ème} ordre	135
Résultats obtenus en Z-scan	136
Conclusion	138
Références bibliographiques.....	139
Partie Expérimentale	142

Synthèse des produits	142
4-(N,N-dibutylamino)-4'-iodoazobenzene 4	142
Bpy-C≡C-Azo-NBu ₂ (La).	142
Bpy-C≡C-Azo-CN (Le).	143
N-(2-tosylethyl-N-ethyl-((E)-4-(phenyldiazenyl)aniline) (6).	143
5-(1-(4-(N,N-dibutylamino)-4'-azobenzene)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-2,2'-bipyridine (Lb).	144
(E)-5-(1-(3-(4-((4-nitrophenyl)diazenyl)phenyl)pentyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-2,2'-bipyridine (Ld).	144
(E)-4-((2-bromopyridin-4-yl)diazenyl)-N,N-dibutylaniline (5).	144
(E)-4-([2,2'-bipyridin]-4-yl)diazenyl)-N,N-dibutylaniline (Lc).	145
Ru(bpy) ₂ (Bpy-C≡CH)(PF ₆) ₂	146
Ru(bpy) ₂ (Bpy-C≡C-Azo-NBu ₂)(PF ₆) ₂ (RuLa).	146
Ru(bpy) ₂ (Bpy-t-Azo-NBu ₂)(PF ₆) ₂ (RuLb).	147
Ru(bpy) ₂ (Bpy-Azo-NBu ₂)(PF ₆) ₂ (RuLc).	147
Ru(bpy) ₂ (Bpy-t-DR1)(PF ₆) ₂ (RuLd).	148

Chapitre IV 151

Introduction.....	152
Synthèse des complexes	154
Caractérisation des complexes.....	155
Etude par spectroscopie RMN ¹ H	155
Etude par spectroscopie d'absorption	158
Etude par spectroscopie d'émission	159
Etude des propriétés de photochromisme.....	161
Etude des propriétés d'optique non linéaire de troisième ordre.....	163
Génération de SGH et stockage optique de données	163
Préparation des films.....	165
Corona Poling	165
Mesures SHG	165
Photo-isomérisation à deux photons	166

Photo-modulation du signal SHG	167
La	167
RuLaa	168
Conclusion	170
Références bibliographiques	171
Partie expérimentale	172
Préparation des films	172
Synthèse des produits	172
Ru(Bpy-1) ₂ (La)(PF ₆) ₂ (RuLaa)	173
Ru(Bpy-1) ₂ (Lc)(PF ₆) ₂ (RuLcc)	174
Ru(Bpy-1) ₂ (Ld)(PF ₆) ₂ (RuLdd)	175
Conclusion Générale	177

Introduction Générale

Si la chimie est présente dans tous les domaines de notre vie, cette omniprésence dans nos sociétés modernes reste néanmoins peu visible et peu connue du grand public.

Cantonnée dans un premier temps aux médicaments et aux colorants, la chimie organique va se développer au cours du XVIII^{ème} et XIX^{ème} notamment avec la pétrochimie. Peintures, textiles, agro-alimentaire, plastiques, la chimie est désormais partout.

Dans le domaine des matériaux c'est l'image du physicien imaginant un nouveau concept ou de l'ingénieur réalisant un nouveau prototype qui vient le plus facilement en tête. Pourtant la chimie joue un grand rôle dans la conception et la réalisation de nouveaux matériaux. Cette thèse s'inscrit donc dans ce contexte où la chimie permet l'émergence de nouveaux matériaux fonctionnels.

STOCKAGE OPTIQUE DE DONNEES

Le développement des nouvelles technologies, de l'informatique et d'internet ces dernières décennies s'est accompagné d'une demande croissante de supports de stockage de l'information¹. En particulier, le stockage optique de données, utilisé principalement pour des applications multimédia (musiques, films, logiciel...) a connu une croissance exponentielle depuis l'apparition du CD-Rom. Ce support facilement transportable, peu cher et possédant une vitesse de transfert des données très rapide grâce à une lecture et une écriture optique, est parfaitement adapté à ce type d'applications².

Le CD-Rom, apparu en 1984 avec une capacité de 650 Mbits, a vite laissé place au DVD-Rom (4.7 Gbits) puis au Blue-Ray (25 Gbits)³. Cette augmentation impressionnante de la capacité de stockage est due à l'utilisation de matériaux plus performants et à la diminution de la longueur d'onde du laser utilisée pour les processus d'écriture et de lecture passant de 780 à 405 nm.

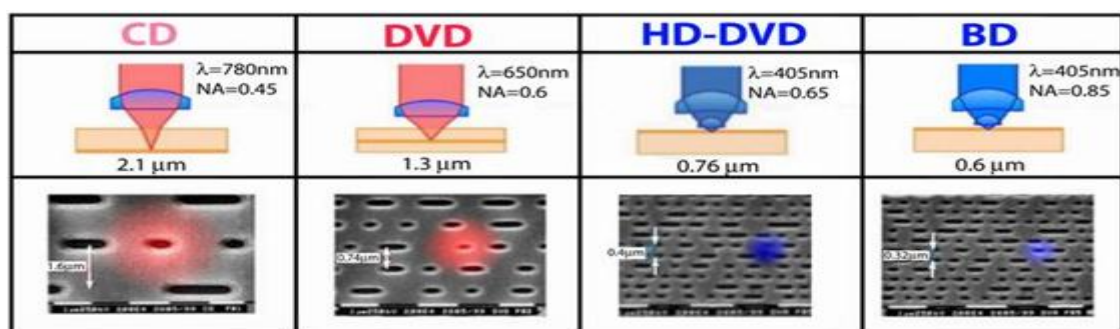


Figure 1: Différence de capacité des supports en fonction de la longueur d'onde utilisée.

Cependant, le cantonnement à deux dimensions rend l'augmentation de la capacité de stockage de ce type de support très difficile⁴. Une alternative a donc été le développement de nouveaux systèmes pour le stockage de données en trois dimensions. Basées sur l'adressage de l'information en un point donné de l'espace (focalisation en trois dimensions) rendu possible par l'absorption à deux photons, cette nouvelle technologie permet le stockage de données à la manière d'un CD-Rom mais sur une multitude de couches, autrement dit dans le volume.

ABSORPTION A DEUX PHOTONS : NOUVEL OUTIL POUR LE STOCKAGE OPTIQUE DE DONNEES

Au niveau théorique, pour obtenir du stockage optique de données en trois dimensions, il faut réunir au sein du matériau deux propriétés : absorption à deux photons et photochromisme.

Un switch moléculaire permet de commuter les propriétés physiques comme l'indice de réfraction ou encore la luminescence du matériau. Cette propriété permet d'obtenir plusieurs états différents de la matière pouvant être interprétés, par une méthode de lecture adaptée, comme une réponse analogique (0 ou 1). Le photochromisme apparaît comme une propriété intéressante pour la commutation dans le domaine du stockage optique de données. En effet, la modulation des propriétés optiques du matériau (absorption, luminescence ou optique non-linéaire) paraît bien indiquée pour une lecture et une écriture par voie optique.

Ensuite, l'adressage de l'information dans le volume du matériau peut être réalisé grâce à l'absorption bi-photonique.

L'absorption à deux photons (TPA pour Two-Photon Absorption), phénomène d'optique non-linéaire de troisième ordre qui fut théorisé dans les années 1930 par Maria Goeppert-Mayer⁵ n'a pu être vérifiée expérimentalement qu'avec l'avènement des lasers dans les années 1960⁶. Cette révolution dans le monde de la physique permet le développement de nouvelles technologies et applications dans de nombreux domaines : électronique, médical...

L'absorption à deux photons a trouvé de nouvelles applications dans le domaine de l'imagerie⁷ (imagerie par fluorescence à deux photons) ou le traitement médical⁸ voire en nano-fabrication⁹ ou encore dans les télécommunications¹⁰.

Un dernier domaine d'application qui focalise nombre de recherches scientifiques est le stockage optique de données. Dans ce domaine, l'apport de l'absorption multiphotonique est immense. En ne se limitant plus à la surface du support de stockage, la capacité de ces systèmes est sans commune mesure avec les possibilités actuelles, les spécialistes du domaine s'accordent sur des valeurs de l'ordre de dizaines de TBits/cm³ mais les limites théoriques sont de l'ordre de l'exabit/cm³ : 10¹⁸ Bits/cm³ !!!

Comme nous pouvons le voir figure 2, il est possible d'obtenir l'excitation, et donc la fluorescence confiné dans un volume se réduisant au voxel du laser (le voxel est le volume dans lequel se produit le phénomène d'absorption à deux photons, inférieur au μm^3 , dépendant de la longueur d'onde du laser¹¹).

En combinant l'absorption à deux photons et le photochromisme il est donc possible de photo-commuter en un volume extrêmement confiné (le voxel) de ce matériau ses propriétés physiques ouvrant la voie au stockage optique de données en trois dimensions.

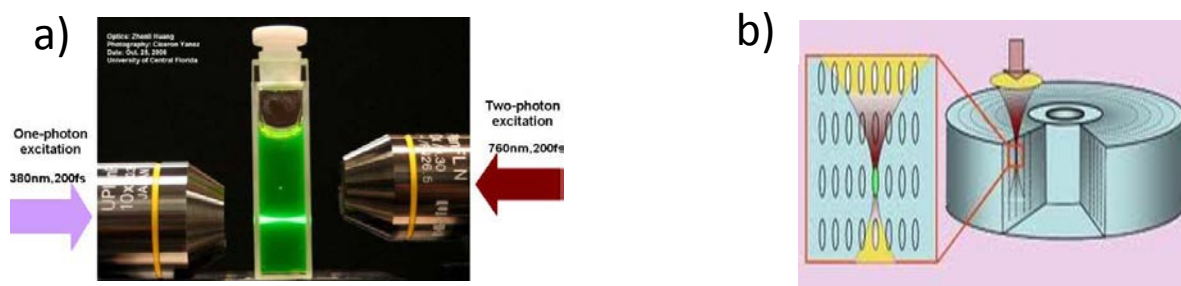


Figure 2 : a) Excitation à 1 photon et à 2 photons d'une solution de Fluorescéine^a ; b) Schéma d'écriture et/ou lecture en 3D^b.

En outre, il présente de nombreux avantages par rapport aux autres types de stockage de données (disques durs, clé USB...), un support « bas coût » et une vitesse de transfert très rapide (plusieurs Mo/s).

Cette technologie, ne se cantonnant pas uniquement à la recherche fondamentale, a déjà été développée industriellement et a même été commercialisée¹².

COMPUTING INPHASE TECHNOLOGIES TAPESTRY

SAVING DATA IN 3-D

A holographic disk isn't much bigger than a DVD, but it holds 30 times as much data. A gel-like film inside stores bytes throughout its entire depth, not just in one or two flat layers. A laser burns a checkered pattern—representing 0s and 1s—into the film at several angles, packing in more information. The first drives and 300-gigabyte disks, available this year, are aimed at pro archives; consumer versions arrive in a few years. \$18,000; inphase-technologies.com



Figure 3 : Premier exemple de disque et de lecteur commercialisés utilisant le stockage de données en 3D^c.

Les avancées précédentes relevaient d'approches liées aux techniques optiques qui ont débouché sur de nouvelles technologies comme peut en attester l'exemple commercialisé ci-dessus. Désormais une attention plus importante est portée aux matériaux utilisés comme support. En effet, les limites de ces technologies se situent principalement au niveau des puissances laser mises en jeu et du temps d'exposition du support pour l'écriture, autrement dit, leur sensibilité. C'est la constitution du matériau qui guide ces caractéristiques. C'est sur ce point que le chimiste peut intervenir. L'ingénierie moléculaire dans ce domaine a pour but de renforcer la sensibilité des matériaux en rendant plus efficaces les processus photo-physiques mis en jeu. En premier lieu, obtenir des matériaux avec de fortes sections efficaces à deux photons ainsi qu'une commutation la plus efficace possible.

^a <http://chemistry.cos.ucf.edu/belfield/photophysics> (2004)

^b <http://www.physics.montana.edu/faculty/rebane/Research/Research.htm> (2002)

^c <http://www.inphase-technologies.com> (2001)

ASSOCIATION DU PHOTOCHROMISME ET DE L'A2P

Les matériaux doivent donc intégrer des entités aux propriétés photochromes (commutateur moléculaire) et d'absorption multi-photonique démontrées. Au cours de cette thèse, nous avons envisagé la synthèse de molécules fonctionnelles qui présenteraient ces deux caractéristiques.

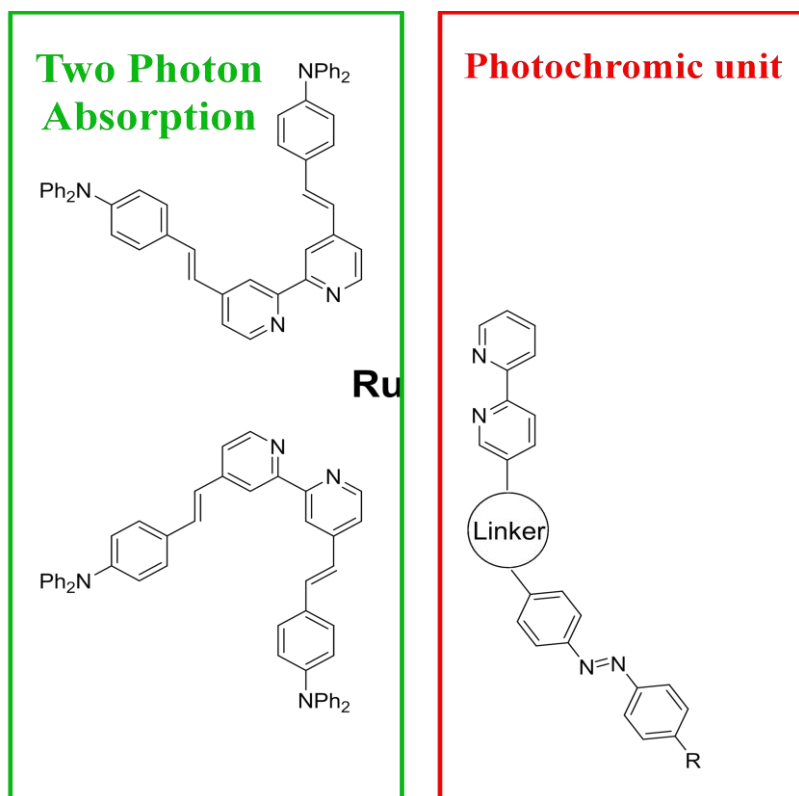


Figure 4 : Structure moléculaire des complexes de ruthénium multifonctionnels étudiés.

Nous nous sommes intéressés aux complexes de type $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Connus pour être de très bons photosensibilisateurs¹³ ; il a aussi été montré qu'ils peuvent être très actifs en absorption à deux photons¹⁴. Un nombre important de publications font aussi état de leur potentiel comme commutateurs moléculaires¹⁵. Le ruthénium(II) peut former des complexes hétéroleptiques permettant d'accueillir en leur sein des ligands ayant des propriétés physiques différentes (TPA et commutation moléculaire).

Plusieurs exemples de la littérature couplant absorption à deux photons et photochromisme existent. La plupart concerne des études privilégiant soit le photochromisme¹⁶ soit l'absorption à deux photons¹⁷. D'autres études portent sur des systèmes bi-moléculaires fonctionnant par transfert d'énergie d'un absorbeur bi-photonique vers un photochrome¹⁸.

Nous avons choisi d'associer ces deux propriétés au sein d'un complexe métallique, cette démarche est particulièrement innovante.

Les objectifs que nous nous sommes fixés sont la synthèse et l'étude des propriétés en absorption à deux photons et en photochromisme de complexes originaux (voir figure 4) associant des ligands apportant l'une ou l'autre des propriétés.

Il nous importera d'évaluer si cet assemblage permet de coupler efficacement ces deux propriétés.

MODE DE LECTURE ET D'ECRITURE

Cette étude fait partie prenante d'une collaboration avec un groupe de physiciens de l'université d'Angers. Ceci a impliqué quelques contraintes et notamment le mode de lecture privilégié par ce groupe, qui repose sur la photo-modulation des propriétés ONL de systèmes azoïques.

Le groupe de Denis Gindre à Angers utilise la génération de seconde harmonique (SHG) de couches minces comme mode de lecture pour le stockage optique de données¹⁹. Il a montré que des photochromes de type azobenzène dans une matrice polymère (greffée ou dopée) pouvaient être utilisés à cette fin. Il a aussi montré que le système était adaptable à deux photons avec des chromophores de type coumarines greffés sur une matrice PMMA²⁰. L'irradiation de ces matériaux induit une photo-désorientation (cas des azobenzènes) ou une photo-dimérisation (cas des coumarines) provoquant une modification de la réponse SHG.

La dimérisation des coumarines n'étant pas envisageable dans le contexte de cette thèse, notre choix s'est porté sur les azobenzènes. Les azobenzènes s'isomérisent par irradiation lumineuse passant de l'isomère trans à l'isomère cis. L'isomère cis n'est généralement pas stable thermique, il relaxe rapidement (de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes) vers l'isomère trans.

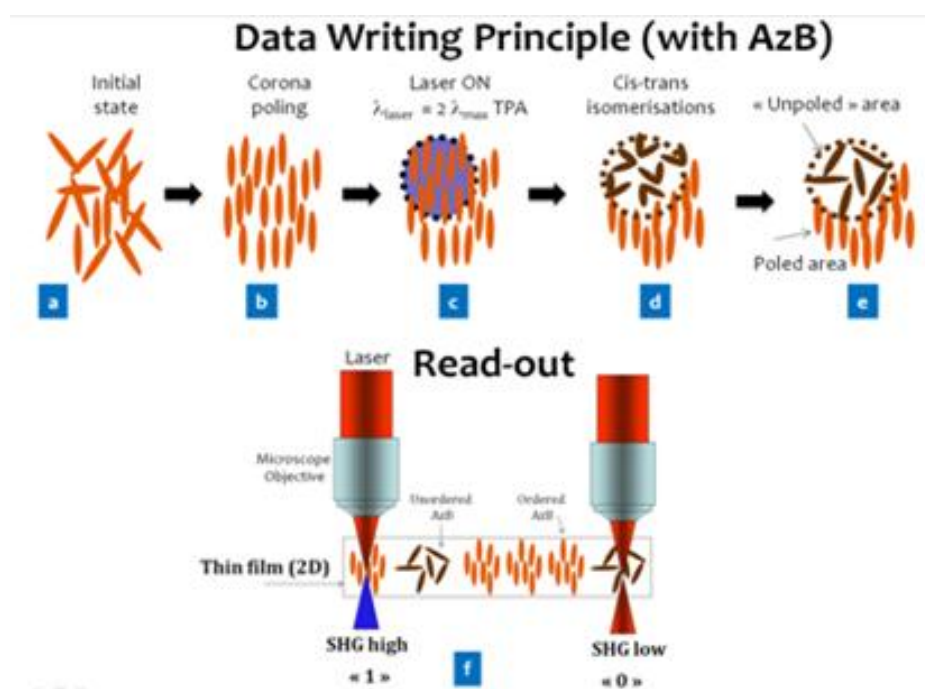


Figure 5 : a) Isomérisation trans-cis-trans d'un azobenzène de type « push-pull » ; b) Schéma de principe d'écriture/lecture utilisant la génération de seconde harmonique (SHG)

Comme il est possible de le voir sur le schéma ci-dessus un processus comprenant plusieurs étapes est nécessaire pour permettre une lecture par SHG. Tout d'abord, le matériau subit un champ électrique (corona poling) à haute tension de l'ordre de quelques kV pendant plusieurs minutes à une température proche de la température de transition de phase (T_g) (a). Cette étape est optimisée pour maximiser l'intensité du signal SHG. Une fois orienté, le matériau est actif en SHG (b). Il est alors possible d'irradier à deux photons (c) provoquant localement (au point focal du laser) l'isomérisation trans-cis du matériau (d). L'isomère cis relaxe rapidement par voie thermique en trans et laisse apparaître dans le matériau des zones orientées et d'autres désorientées (e). Enfin, il est possible de différencier les deux zones par SHG, les zones orientées ayant une forte réponse alors que les zones désorientées ont une réponse faible (f). Cette technologie permet donc d'écrire et de lire l'information par voie optique en trois dimensions.

Cette technique présente aussi l'avantage d'être totalement réversible. En effet, il est possible d'effectuer plusieurs cycles de ce type en effectuant à nouveau un corona poling et ceci sans dégradation du support. Une fois reorienté, le support peut subir de nouveau les états (c), (d), (e), (f) sans modifications significatives de l'intensité ou du contraste du signal²¹.

PLAN DE LA THESE

Nous avons développé des complexes de ruthénium tris bipyridine possédant des propriétés de photochromisme et d'absorption à deux photons. Ces complexes ont été étudiés afin de jauger leur potentiel pour créer des matériaux applicables au stockage optique de données en 3D.

Ce travail de thèse a donc porté sur la synthèse et l'étude des propriétés physiques de complexes de ruthénium. Ces complexes ont été utilisés pour la formation de films. Leur potentiel pour des applications dans le stockage de données sera discuté. La présentation de ces travaux sera découpée en quatre parties.

Dans un premier chapitre, les propriétés photophysiques des complexes de type ruthénium tris bipyridine seront présentées. En particulier, une étude bibliographique reprenant les propriétés en absorption multi-photonique et en photochromisme de tels complexes sera développée.

Nous présenterons, dans un second chapitre, des complexes de ruthénium possédant des ligands spécialement synthétisés pour l'absorption multiphotonique. Nous nous sommes intéressés plus spécifiquement à l'influence du nombre de ces ligands sur les valeurs absolues de sections efficaces (δ_{TPA}), données permettant de quantifier l'absorption à deux photons.

Le troisième chapitre aura pour sujet la synthèse et l'étude de ligands bipyridines comprenant un motif azobenzène ainsi que leurs propriétés photochromiques seront discutées. Ces ligands ont ensuite été complexés au ruthénium. Nous discuterons de l'influence de cette complexation sur les propriétés photochromiques.

Enfin, dans un quatrième chapitre, nous parlerons de la synthèse et des propriétés physico-chimiques de complexes de ruthénium possédant des ligands pour l'absorption bi-photonique ainsi qu'un ligand portant un motif azobenzène. Les propriétés optiques de ces complexes hétéroleptiques seront discutées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Hilbert, M.; Lopez, P., The World's Technological Capacity to Store, Communicate, and Compute Information. *Science* **2011**, 332 (6025), 60-65.
2. Coufal, H.; Burr, G. W., Optical data storage. *international trends in optics* **2002**, 1.
3. NSIC{OIDA Optical Disk Storage Roadmap. National Storage Industry Consortium and Optoelectronics Industry Development Association, San Diego, **1997**.
4. Emmelius, M.; Pawlowski, G.; Vollmann, H. W., Materials for optical data storage. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1989**, 28 (11), 1445-1471.
5. Göppert-Mayer, M., Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen. *Annalen der Physik* **1931**, 401 (3), 273-294.
6. Kaiser, W.; Garrett, C. G. B., Two-Photon Excitation in $\text{CaF}_2: \text{Eu}^{2+}$. *Physical Review Letters* **1961**, 7 (6), 229-231.
7. Picot, A.; D'Aléo, A.; Baldeck, P. L.; Grichine, A.; Duperray, A.; Andraud, C.; Maury, O., Long-Lived Two-Photon Excited Luminescence of Water-Soluble Europium Complex: Applications in Biological Imaging Using Two-Photon Scanning Microscopy. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130 (5), 1532-1533.
8. (a) Bonnett, R., *Chemical aspects of photodynamic therapy*. CRC Press: **2000**; Vol. 1; (b) Patrice, T., *Photodynamic therapy*. Royal Society of Chemistry: **2003**; Vol. 2.
9. LaFratta, C. N.; Fourkas, J. T.; Baldacchini, T.; Farrer, R. A., Multiphoton fabrication. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46 (33), 6238-6258.
10. Bouit, P.-A.; Kamada, K.; Feneyrou, P.; Berginc, G.; Toupet, L.; Maury, O.; Andraud, C., Two-Photon Absorption-Related Properties of Functionalized BODIPY Dyes in the Infrared Range up to Telecommunication Wavelengths. *Advanced Materials* **2009**, 21 (10-11), 1151-1154.
11. (a) Zipfel, W. R.; Williams, R. M.; Webb, W. W., Nonlinear magic: multiphoton microscopy in the biosciences. *Nature biotechnology* **2003**, 21 (11), 1369-1377; (b) Kuebler, S., M. Rumi in *Encyclopedia of Modern Optics*, Vol. III. Elsevier, Oxford: 2005.
12. Dhar, L.; Curtis, K.; Fäcke, T., Holographic data storage: coming of age. *Nature Photonics* **2008**, 2 (7), 403-405.
13. Campagna, S.; Puntoriero, F.; Nastasi, F.; Bergamini, G.; Balzani, V., Photochemistry and photophysics of coordination compounds: ruthenium. In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*, Springer: **2007**; pp 117-214.
14. (a) Coe, B. J.; Fielden, J.; Foxon, S. P.; Brunschwig, B. S.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Samoc, A.; Samoc, M., Combining very large quadratic and cubic nonlinear optical responses in extended, tris-chelate metallochromophores with six π -conjugated pyridinium substituents. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132 (10), 3496-3513; (b) Feuvrie, C.; Maury, O.; Le Bozec, H.; Ledoux, I.; Morrall, J. P.; Dalton, G. T.; Samoc, M.; Humphrey, M. G., Nonlinear optical and two-photon absorption properties of octupolar tris (bipyridyl) metal complexes. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, 111 (37), 8980-8985.
15. (a) Jukes, R. T.; Adamo, V.; Hartl, F.; Belser, P.; De Cola, L., Photochromic dithienylethene derivatives containing Ru (II) or Os (II) metal units. Sensitized photocyclization from a triplet state. *Inorganic chemistry* **2004**, 43 (9), 2779-2792; (b) Otsuki, J.; Kurihara, I.; Imai, A.; Hamada, Y.; Omokawa, N., 6,6''-Azobis(2,2'-bipyridine) and Its Dinuclear Ruthenium Complex: A Comparative Study with Positional Isomers. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2007**, 80 (5), 902-909.

16. (a) Irie, M., Photochromic diarylethenes for optical data storage media. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1993**, 227 (1), 263-270; (b) Guerchais, V.; Ordroneau, L.; Le Bozec, H., Recent developments in the field of metal complexes containing photochromic ligands: Modulation of linear and nonlinear optical properties. *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, 254 (21), 2533-2545; (c) Magennis, S. W.; Mackay, F. S.; Jones, A. C.; Tait, K. M.; Sadler, P. J., Two-photon-induced photoisomerization of an azo dye. *Chemistry of Materials* **2005**, 17 (8), 2059-2062.
17. (a) Strickler, J. H.; Webb, W. W., Three-dimensional optical data storage in refractive media by two-photon point excitation. *Optics Letters* **1991**, 16 (22), 1780-1782; (b) Pudavar, H. E.; Joshi, M. P.; Prasad, P. N.; Reinhardt, B. A., High-density three-dimensional optical data storage in a stacked compact disk format with two-photon writing and single photon readout. *Applied Physics Letters* **1999**, 74 (9), 1338-1340.
18. Corredor, C. C.; Huang, Z. L.; Belfield, K. D., Two-Photon 3D Optical Data Storage via Fluorescence Modulation of an Efficient Fluorene Dye by a Photochromic Diarylethene. *Advanced Materials* **2006**, 18 (21), 2910-2914.
19. Gindre, D.; Ka, I.; Boeglin, A.; Fort, A.; Dorkenoo, K. D., Image storage through gray-scale encoding of second harmonic signals in azo-dye copolymers. *Applied Physics Letters* **2007**, 90 (9), 094103-094103-3.
20. Iliopoulos, K.; Krupka, O.; Gindre, D.; Sallé, M., Reversible two-photon optical data storage in coumarin-based copolymers. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132 (41), 14343-14345.
21. Gindre, D.; Boeglin, A.; Fort, A.; Mager, L.; Dorkenoo, K. D., Rewritable optical data storage in azobenzene copolymers. *Opt. Express* **2006**, 14 (21), 9896-9901.

Chapitre I

Photo-physique de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$: Absorption à deux photons et photochromisme

Dans le but de comprendre les propriétés des complexes de ruthénium tris-bipyridines, nous évoquerons en premier lieu les propriétés photo-physiques de ce type de complexes. Nous parlerons ensuite des relations structure-activité des composés organiques ainsi que des complexes de coordination en absorption à deux photons. Enfin, nous développerons les propriétés photochromiques des composés organiques et des complexes de coordination comportant un motif azobenzène. Nous nous focaliserons plus particulièrement sur les matériaux fonctionnels et leurs applications en stockage optique de données.

INTRODUCTION

Les complexes de ruthénium et en particulier les complexes du type $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ont été le sujet d'intenses recherches au cours de ces dernières décennies¹ car ils possèdent une stabilité chimique, des potentiels redox réversibles, un état excité réactif pouvant se traduire par une luminescence avec une longue durée de vie. Les propriétés exceptionnelles des complexes de ruthénium (II) ont été à l'origine d'études dans de nombreux champs de la chimie : photochimie, photo-physique, photo-catalyse, électrochimie, photo-électrochimie, ainsi qu'en chimie supramoléculaire ayant pour objet les transferts d'électrons et d'énergie.

Toutes ces recherches ont permis la mise au point d'une multitude d'applications et de nouveaux matériaux dans les domaines de la chimie, la physique et la biologie : les complexes luminescents polynucléaires², les dendrimères photo-actifs³, les systèmes de photo-antennes⁴, les complexes à séparation de charges photo-induits⁵, les ondes luminescentes et les machines moléculaires activées par la lumière⁶.

Dans une large majorité des cas, les études sur les propriétés photo-chimiques des complexes de ruthénium ont porté sur des complexes de type polypyridiniques (ou phenanthroliniques). Nous concentrerons notre discussion sur les dérivés du $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

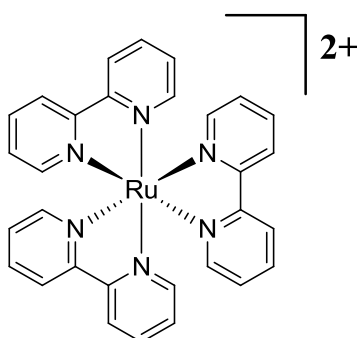


Figure 6 : Structure chimique de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

PROPRIETES PHOTO-PHYSIQUES DES COMPLEXES $[\text{Ru}(\text{BPY})_3]^{2+}$

Les complexes du type $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ont une configuration électronique d^6 . Ils possèdent une géométrie octaédrique de symétrie D_3 . Les principales transitions électroniques sont de type MLCT (promotion d'un électron d'une orbitale d du métal vers une orbitale π^* du ligand), LC (transition $\pi_L - \pi_L^*$ centré sur le ligand) et MC (transition $\pi_M - \sigma_M^*$ centré sur le métal).

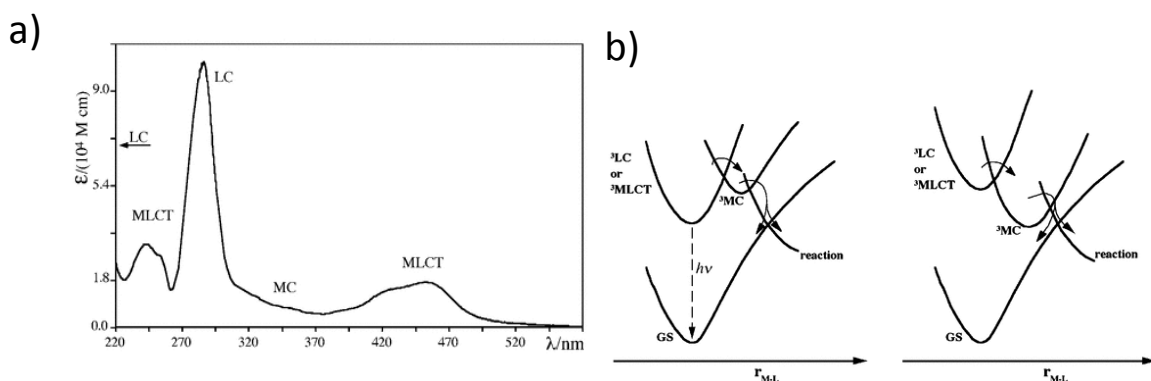


Figure 7 : a) Spectre d'absorption de Ru(bpy)₃Cl₂ dans l'éthanol ; b) représentation schématique des deux cas limites de la position de la transition ³MC par rapport aux autres transitions¹.

Comme on peut le voir sur le spectre d'absorption de Ru(bpy)₃Cl₂ (figure 7a), la transition de plus basse énergie est la transition MLCT. Les représentations schématiques (figure 7b) présentant les deux formes limites.

Dans certains complexes, la transition MC est la transition la plus stabilisée. Ces transitions n'ont pas le même comportement photo-physique. La transition MC est davantage guidée par une désactivation non-radiative rapide, elle ne conduit donc pas à une émission de luminescence. Dans certains cas, cette transition peut être responsable d'une dissociation d'un ligand. Bien qu'elle puisse être exploitée favorablement pour certaines applications, elle est la plupart du temps non recherchée.

En revanche, la transition MLCT conduit généralement à un état excité ³MLCT à l'origine d'une émission de phosphorescence. La transition MLCT (et accessoirement LC) passe à l'état triplet ($\eta_{isc} = 1$) grâce un fort couplage spin-orbite (dû à la présence d'un atome lourd, le ruthénium). Les transitions ³LC et ³MLCT ont généralement un long temps de vie (de l'ordre de la μ s) et exhibent une luminescence à température ambiante. Les positions relatives de ces transitions dépendent fortement de la force du champ des ligands mais dans la grande majorité des cas c'est la transition MLCT qui est de plus basse énergie avec une bande centrée aux alentours de 450 nm. Cette bande est peu sensible aux effets de solvant traduisant le fait que la forme à charge séparée $[Ru^{3+}(bpy)_2(bpy)]^{2+}$ est quasi-instantanément atteinte.

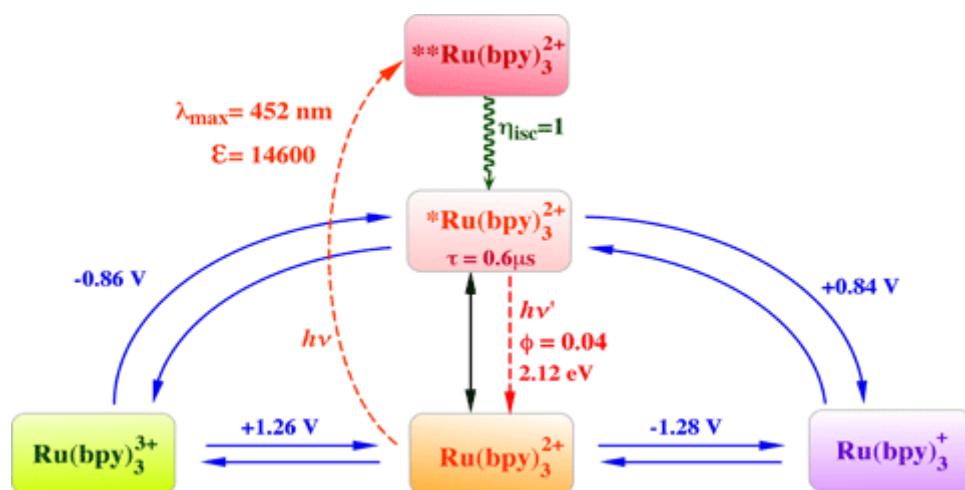


Figure 8 : Processus photo-physiques et électrochimiques des différents états excités ainsi que des divers états d'oxydation de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Les différentes données spectroscopiques et les potentiels électrochimiques sont indiqués. Potentiels électrochimiques mesurés dans l'eau vs SCE¹.

L'irradiation dans n'importe quelle bande d'absorption du complexe se traduit par un croisement inter-système très rapide (< ps) menant à l'état ³MLCT. Cet état conduit à une émission de phosphorescence à

620 nm ($\phi_{em} \approx 0,04$). L'état excité 3MLCT présente une autre caractéristique très intéressante, il possède une durée de vie assez longue ($\tau = 0.6 \mu s$) et surtout des potentiels d'oxydation et de réduction (-0,86 V et +0,84 V) bien plus bas qu'à l'état fondamental (-1,28 V et +1,26 V). En d'autres termes, c'est un très bon donneur d'énergie, donneur d'électrons et accepteur d'électrons. C'est pour cela qu'il est considéré comme l'un des meilleurs photo-sensibilisateurs et qu'il est utilisé dans ce sens.

Après avoir décrit les propriétés photo-physiques du modèle $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, nous évoquerons plus longuement ses propriétés en absorption à deux photons et en photochromisme. Un nombre important mais non-exhaustif d'exemples de la littérature seront développés et discutés.

ABSORPTION A DEUX PHOTONS

PRINCIPE

Lorsqu'une onde lumineuse traverse un milieu, le champ électrique oscillant E qui lui est associé modifie la distribution des charges des atomes ou des molécules et fait apparaître des dipôles induits. Le moment dipolaire induit μ peut être exprimé ainsi :

$$\mu = \mu_0 + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 \dots$$

où μ_0 correspond au moment dipolaire, α est le tenseur de polarisabilité linéaire, β et γ sont respectivement les tenseurs d'hyperpolarisabilités quadratique et cubique. La section efficace δ correspond à la partie imaginaire du coefficient d'hyperpolarisabilités cubique ($|\gamma_{im}|$).

Comme son nom l'indique, l'absorption à deux photons (TPA pour Two Photon Absorption) est un processus d'absorption de deux photons quasi-simultanément. En cela, il diffère de l'absorption à un photon qui varie de façon linéaire par rapport à l'intensité de la lumière (c.a.d proportionnellement). On définit l'absorption à deux photons comme un processus d'optique non-linéaire car l'absorption varie de façon quadratique par rapport à l'intensité de la lumière.

IPA	TPA
$\frac{dI}{dx} = -\sigma c I$ <p style="text-align: center; font-size: small;">Loi de Beer-Lambert</p> $I(x) = I_0 \exp(-\sigma c x)$	$\frac{dI}{dx} = -\delta c I^2 = -(\delta c I) I$ $I(x) = \frac{I_0}{1 + \delta c I_0 x}$

Figure 9 : Expression des lois optiques des processus d'absorption à un et deux photons.

Avec I pour l'intensité de la lumière, c pour la concentration molaire et δ pour la section efficace à deux photons.

La section efficace d'un composé peut être exprimée par l'équation (1). Il est possible d'en déduire son unité :

$$[\delta c I_0 x] = 1 \quad \longrightarrow \quad [\delta] = \left[\frac{1}{c I_0 x} \right] = cm^3 \cdot \frac{s \cdot cm^2}{phot} \cdot \frac{1}{cm} = \frac{cm^4 \cdot s}{phot} \quad (1)$$

Figure 10 : Expression de l'unité des sections efficaces.

Pour simplifier l'écriture, les sections efficaces à deux photons sont exprimées en Göppert-Mayer (GM) équivalent à $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1} \cdot \text{molécule}^{-1}$ en hommage à Maria Göeppert-Mayer qui théorisa l'absorption bi-photonique. Dans certains cas la section efficace relative δ/N_e (où N_e représente le nombre d'électron π de la molécule) sera prise en compte notamment pour les composés ayant des masses moléculaires élevées (c'est le cas par exemple des dendrimères ou des polymères).

Le phénomène d'absorption à deux photons peut alors être exprimé par l'équation ci-dessous. La section efficace δ_{\max} est exprimée comme suit⁷ :

$$\delta_{\max} = \frac{2\pi h \nu^2 L^4}{\epsilon_0^2 n^2 c^2} \left(\frac{1}{\Gamma} \right) S_{fg}$$

avec
$$S_{fg} = \left[\sum_i \frac{\langle \mu_{gi} \mu_{if} \rangle}{(E_{gi} - h\nu)} \right]^2$$

Figure 11 : Expression de la section efficace en fonction des paramètres élémentaires.

Dans cette équation, E_{gi} représente la différence d'énergie entre l'état fondamental g et l'état intermédiaire i , Γ est la moitié de la largeur à mi hauteur de la bande d'absorption à deux photons (eV ou cm^{-1}). L est directement relié à l'indice de réfraction n suivant cet expression $L = (n^2 + 2)/3$. μ_{xy} correspond au moment dipolaire de la transition xy considérée⁸.

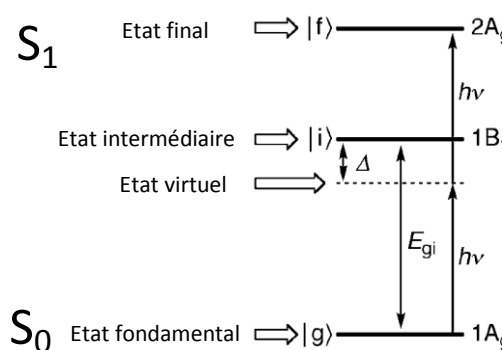


Figure 12 : Représentation schématique des transitions mises en jeu lors des processus à deux photons.

Pour les composés où les différentes contributions du moment dipolaire sont coplanaires, ce qui est le cas pour la majorité des absorbeurs à deux photons (ex. quadrupôle), le terme S_{fg} peut s'exprimer ainsi⁹ :

$$S_{fg} = \frac{1}{5} \left[\underbrace{\left(\frac{\Delta \mu_{gf} \mu_{gf}}{h\nu} \right)^2}_{\text{D term}} + \sum_{i \neq f, g} \underbrace{\left(\frac{\mu_{gi}^2 \mu_{if}^2}{(E_{gi} - h\nu)^2} \right)}_{\text{T term}} \right]$$

Figure 13 : Expression du terme S_{fg} , proportionnel à la section efficace, en fonction des termes D et T.

Cette équation comprend deux termes D pour « Dipolar » et T pour « Two photons ». Elle permet de comprendre la différence de comportement en absorption à deux photons entre les composés centrosymétriques et non-centrosymétriques. En effet, pour les molécules centrosymétriques le moment dipolaire global est nul, le terme D peut être négligé. La transition $S_0 \rightarrow S_1$ autorisée à un photon devient interdite à deux photons. Les composés centrosymétriques sont actifs à deux photons en dehors de cette transition. En revanche, les molécules non-centrosymétriques ont un comportement inverse. La section

efficace dépend essentiellement du terme D. Le terme T peut être négligé pour les molécules non-centrosymétriques qui sont plutôt guidées par leur moment dipolaire. Cette caractéristique se traduit par une transition $S_0 \rightarrow S_1$ active à deux photons.

De ces équations, nous pouvons en déduire des conditions requises pour que la section efficace d'un chromophore soit maximisée :

- Un système π conjugué le plus coplanaire possible favorisant au maximum la délocalisation électronique.
- Des groupements donneurs et/ou accepteurs d'électrons au centre et aux extrémités de la molécule. Plus leur force est importante, plus les sections efficaces seront élevées.
- Adopter une géométrie complexe (quadrupolaire ou octupolaire) avec des structures du type D- π -A- π -D ou A- π -D- π -A.

TECHNIQUES DE MESURE

Deux techniques permettent d'obtenir la section efficace d'un chromophore à deux photons ; la technique z-scan et la fluorescence par excitation à deux photons (TPEF). La valeur mesurée de la section efficace à deux photons dépend fortement de la technique utilisée car il existe un nombre important d'artefact qui peuvent apparaître lors des mesures. Il n'est pas rare d'obtenir des valeurs différentes pour un même composé suivant la technique utilisée¹⁰. Du fait des artefacts de mesure et d'un rapport signal/bruit faible, les sections efficaces sont généralement données avec des incertitudes de mesures comprises entre 10 et 20%.

Fluorescence induite à deux photons (TPEF)

Cette technique permet de mesurer directement la section efficace d'un chromophore actif à deux photons. Cependant elle fonctionne uniquement pour des chromophores possédant une émission de luminescence. En effet, la valeur mesurée est le produit de la section efficace et du rendement quantique de luminescence $\delta_{\text{TPA}} * \phi_{\text{em}}$. Elle nécessite l'utilisation d'une référence dont la section efficace est connue. A l'image des mesures de rendements quantiques de luminescence, le simple rapport entre la mesure de l'échantillon et celle de la référence permet d'obtenir la section efficace. La majorité des conditions expérimentales n'ont pas besoin d'être connues (paramètres du laser, taille de la cuve...) si elles sont communes entre l'échantillon et la référence. Cette technique est sans doute la plus utilisée car elle présente l'avantage d'être rapide, efficace et de s'affranchir des conditions expérimentales.

$$\delta_s = \frac{S_s \Phi_r \eta_r c_r}{S_r \Phi_s \eta_s c_s} \cdot \delta_r$$

Figure 14 : Expression de la section efficace à deux photons en fonction des paramètres expérimentaux.

Avec c pour la concentration molaire, ϕ pour le rendement quantique de luminescence, η pour l'efficacité de la mesure (les termes s'annulent si les mesures sont effectuées dans les conditions expérimentales identiques) et S pour l'intégrale de l'aire du spectre d'émission à deux photons. Les indices r et s correspondent à l'échantillon et à la référence respectivement.

A partir de cette équation et en connaissant le rendement quantique de luminescence et la concentration de l'échantillon ainsi que ceux de la référence, la section efficace est obtenue.

Z-scan

Cette technique présente l'avantage, contrairement au TPEF, de pouvoir être utilisée pour tous les chromophores à deux photons, luminescents ou non. Une lentille convergente est placée sur le trajet optique d'un laser créant ainsi une focalisation du rayon laser. L'échantillon, généralement une solution concentrée placée dans une cuve en quartz d'un millimètre d'épaisseur, est déplacée sur l'axe z de part et d'autre du point focal du laser (figure 15)¹¹. La transmittance est mesurée, le phénomène d'absorption à deux photons n'est obtenue qu'à l'approche du point focal, il en résulte une courbe de type Lorentzienne qui, par modélisation mathématique permet de remonter à la section efficace. Comme pour le TPEF, cette technique nécessite une référence ayant une section efficace connue pour obtenir celle du chromophore étudié.

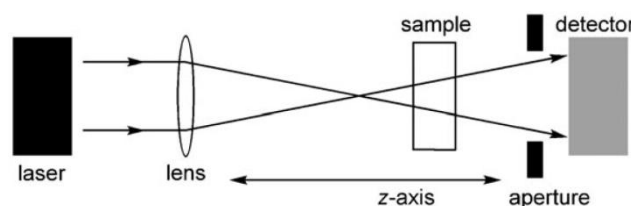


Figure 15 : Montage expérimental pour des mesures en z-scan.

Cette technique peut présenter de nombreux artefacts pouvant surévaluer les sections efficaces. C'est pourquoi il est important de s'assurer :

- d'être dans une gamme spectrale transparente à un photon, typiquement dans le proche infrarouge 700-1000 nm ;
- de l'utilisation de laser pulsé femto-seconde pour éviter les phénomènes de réabsorption de l'état excité (ESA pour Excited State Absorption), fréquemment observés pour des lasers nano ou pico-seconde par exemple.

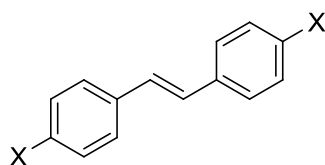
Dans une première partie quelques exemples parmi les plus marquants d'absorbeurs multiphotoniques organiques seront présentés en s'appuyant principalement sur un travail d'ingénierie moléculaire afin de mettre en place des relations structure-propriétés. Dans une seconde partie, nous nous intéresserons plus en profondeur aux absorbeurs issus de la chimie de coordination afin de comprendre la spécificité de ces chromophores à deux photons.

ABSORBEURS BI-PHOTONIQUES ORGANIQUES, RELATION STRUCTURE-PROPRIETE

A partir de la validation expérimentale du concept d'absorption bi-photonique sur des cristaux de fluorure de calcium dopés à l'euporium(II) ($\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$)¹², les premiers composés organiques étudiés ont été des dérivés aromatiques (anthracène, phénanthrène, pyrène)¹³. Il faudra attendre 1997 pour qu'un réel travail sur la relation structure-propriété soit effectué par le groupe de J. W. Perry sur des dérivés du stilbène¹⁴. Ces travaux ont posé les bases de l'ingénierie moléculaire pour l'absorption bi-photonique.

Systèmes quadrupôlares

Les premiers travaux d'ingénierie moléculaire sont donc ceux du groupe de J. W. Perry. Il décrit une série de trois stilbènes centrosymétriques substitués ou non en position terminale par des groupements donneurs.



$X = H$, $\delta_{\max} = 12 \text{ GM at } 514 \text{ nm (fs-TPEF)}$

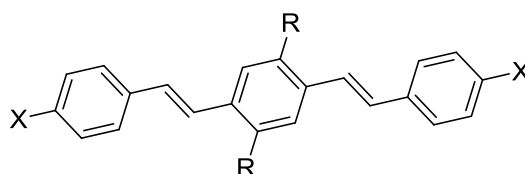
$X = \text{NBu}_2$, $\delta_{\max} = 110 \text{ GM at } 620 \text{ nm (fs-TPEF)}$

$X = \text{NPh}_2$, $\delta_{\max} = 340 \text{ GM at } 680 \text{ nm (fs-TPEF)}$

Figure 16 : Stilbènes étudiés par le groupe de J. W. Perry.

L'introduction de groupements donneurs aux extrémités du stilbène augmente de façon significative, par un facteur 10, la section efficace du composé tout en déplaçant le maximum d'absorption à deux photons de plus de 100 nm passant de 514 à 620 nm. Le troisième composé montre aussi clairement que l'augmentation du nombre d'électrons de type π , en passant de NBu_2 à NPh_2 permet de multiplier la section efficace par trois passant de 110 GM à 340 GM.

Par la suite, le groupe J. W. Perry publiera une étude sur des dérivés bis(styryl)benzène de type D- π -D, D- π -A- π -D ou A- π -D- π -A¹⁵.



$X = \text{NBu}_2$, $R = H$ $\delta_{\max} = 640 \text{ GM à } 725 \text{ nm (fs-TPEF)}$

$X = \text{NBu}_2$, $R = \text{CN}$ $\delta_{\max} = 1700 \text{ GM à } 830 \text{ nm (fs-TPEF)}$

Figure 17: Quadrupôles étudiés par le groupe de J. W. Perry.

En renforçant le transfert de charge intramoléculaire des groupements amino externes vers le cœur aromatique par addition de groupements électro-attracteurs nitriles sur le cycle benzénique central, il obtiendra les meilleurs résultats jamais publiés à l'époque pour des composés organiques avec des valeurs de sections efficaces à deux photons égalant 1700 GM.

Dans la lignée des travaux de J. W. Perry, le groupe de M. Blanchard-Desce s'est intéressé à l'influence des différents paramètres qui influent sur les propriétés biphotoniques (géométrie, système π , groupement accepteur et donneur d'électrons). Ils ont étudié une série de plus de 30 quadrupôles composés d'un corps central aromatique (biphenyl ou fluorène), différents liens conjugués et des groupements donneurs ou accepteurs d'électrons aux extrémités¹⁶.

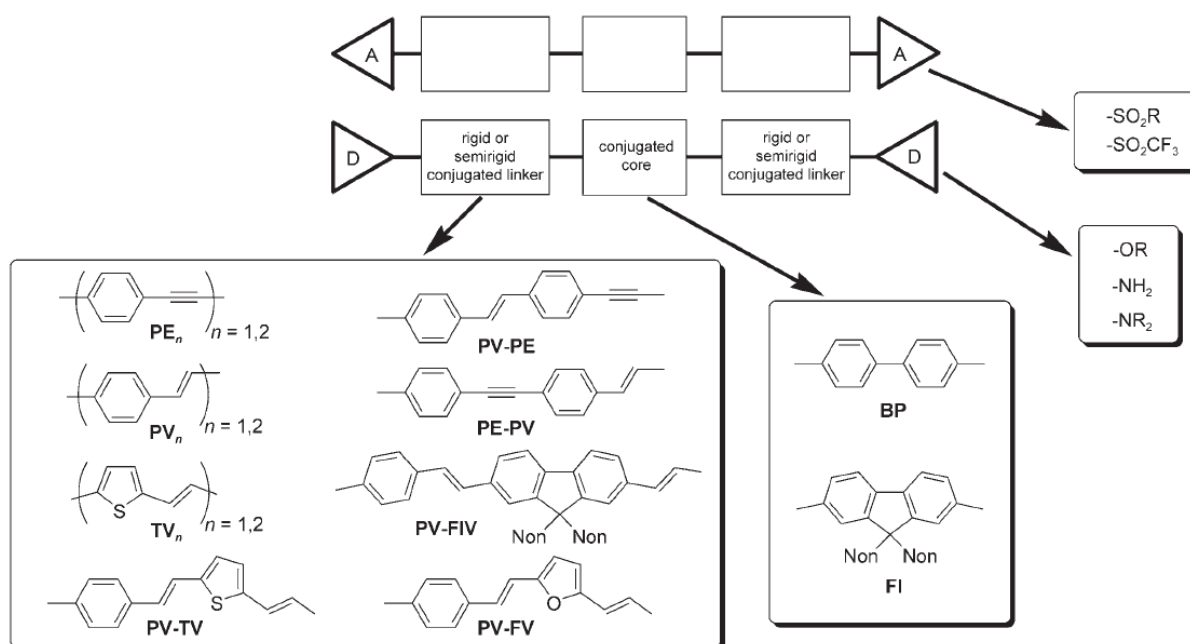


Figure 18 : Quadrupôles étudiés par le groupe de M. Blanchard-Desce.

Les molécules comprenant des systèmes π étendus, rigides et coplanaires avec des groupements donneurs présentent les valeurs de section efficace les plus élevées dépassant 2000 GM. Outre des valeurs de section efficace particulièrement élevées, ces travaux apportent une importante contribution concernant l'ingénierie moléculaire des composés pour l'absorption multiphotonique. A titre d'exemple, nous pouvons citer les deux séries suivantes montrant l'influence de différents paramètres.

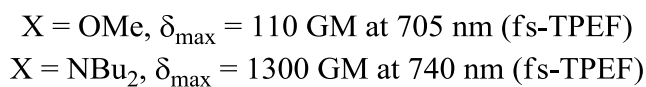
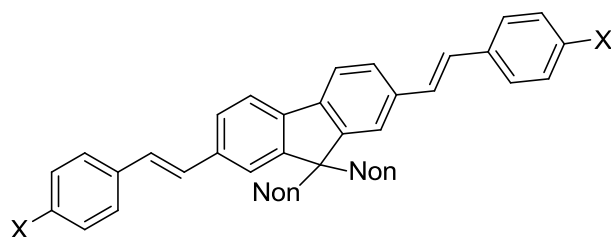
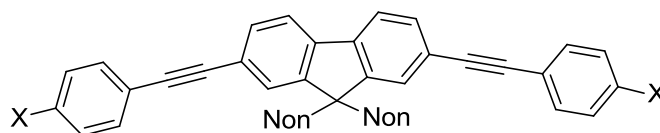


Figure 19 : Première série de quadrupôles avec un cœur fluorène étudiée par le groupe de M. Blanchard-Desce.

Ce premier exemple (figure 19) montre que la force du donneur influe grandement sur les sections efficaces ainsi que sur la longueur d'onde maximum d'absorption à deux photons. En accord avec les coefficients de Hammett ($\sigma_p^- = -1.7$ pour NBu_2 et $\sigma_p^+ = -0.78$ pour OMe), la section efficace passe de 110 GM pour le composé portant des groupements methoxy à 1300 GM pour celui portant des groupements dibutylamine.



$X = \text{NHex}_2$, $\delta_{\text{max}} = 1200 \text{ GM at } 705 \text{ nm (fs-TPEF)}$

$X = \text{SO}_2\text{CF}_3$, $\delta_{\text{max}} = 83 \text{ GM at } 705 \text{ nm (fs-TPEF)}$

Figure 20 : Seconde série de quadrupôles avec un cœur fluorène étudiée par le groupe de M. Blanchard-Desce.

Cette seconde série (figure 20) de composés permet de comparer deux composés de structure similaire, mais présentant des groupements terminaux différents, l'un étant un groupement donneur d'électron, l'autre un groupement accepteur. Cette différence de groupements modifie grandement la section efficace. Le composé possédant un groupement trifluorosulfonate a une section efficace de 83 GM tandis que le composé possédant un groupement dihexylamine a une section efficace environ quinze fois supérieure, ce qui montre clairement la validité d'approche vers des systèmes D- π -A- π -D qui ont été ensuite développées.

Les auteurs ont obtenu les meilleures valeurs de sections efficaces avec des groupements donneurs. Le connecteur π -conjugué influe peu sur la section efficace mais modifie la longueur d'onde maximum d'absorption à deux photons. A titre d'exemple, le remplacement d'un groupement styryl par un groupement phenylacétylène produit un effet hypsochrome avec un déplacement de 35 nm vers le bleu.

D'autres groupes se sont intéressés aux systèmes dipolaires¹⁷, dans l'ensemble ils présentent un rapport section efficace sur nombre d'électrons π moins important que les systèmes quadrupolaires^{15b, 18}. Etant non-centrosymétriques, ils sont souvent plus complexes à synthétiser. Pour ces raisons, ils ont attiré moins d'intérêt que les systèmes centrosymétriques.

Systèmes octupolaires

Depuis les travaux du groupe de J. Zyss¹⁹, une attention particulière a été apportée aux systèmes octupolaires²⁰. Différentes études ont montré que ce type de système présentait des propriétés très intéressantes en absorption bi-photonique avec des sections efficaces élevées²¹.

Les octupôles sont des composés qui peuvent être considérés comme un assemblage de plusieurs dipôles (trois le plus souvent). Leurs structures multi-branches confèrent à ces molécules des composantes dipolaires dans plusieurs directions dont la résultante, le moment dipolaire, est nul. Ces composés ont fréquemment une symétrie C_3 ou C_{3h} . La majorité des octupôles présents dans la littérature ont des sections efficaces élevées, supérieures au triple de celle des dipôles référents.

Dans ce domaine, les travaux du groupe de J. L. Brédas sont particulièrement intéressants. Les membres de ce groupe ont fait un travail considérable sur les systèmes quadrupolaires et dipolaires montrant par la théorie, les calculs et des mesures expérimentales, les limites de ces systèmes en absorption bi-photonique^{15b, 21-22}. Ils ont par la suite fait une étude théorique et empirique de 4 systèmes octupolaires comprenant un cycle benzénique hexa-substitué par trois groupements donneurs et trois groupements accepteurs d'électrons ainsi que leurs équivalents dipolaires^{20d}.

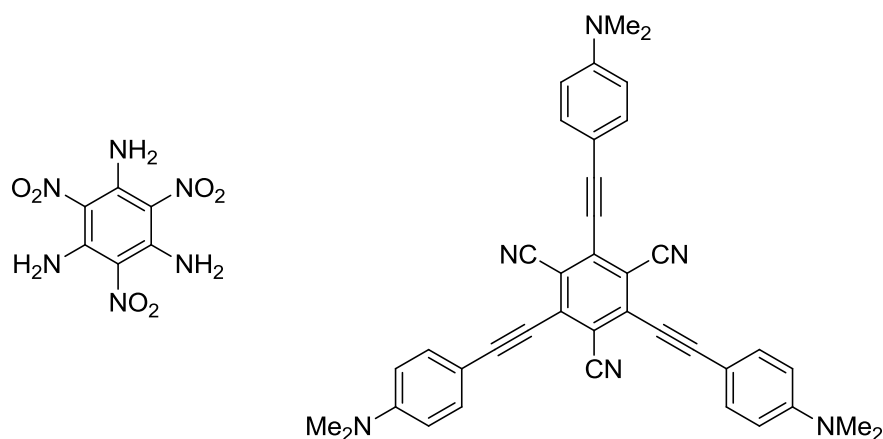


Figure 21 : Structures des composés étudiés par le groupe de J-L Brédas.

Alors que les propriétés bi-photoniques des composés dipôlaire dépendent essentiellement de leur moment dipolaire, les propriétés des composés octupôlaire (ayant un moment dipolaire nul ou quasi-nul) sont principalement guidées par le transfert de charge intra-moléculaire tout le long des trois bras de ces systèmes. Ils désignent les octupôles possédant un cœur formé par un atome d'azote ou un carbone positivement chargé, à l'image du « cristal violet », comme étant de très bons candidats pour maximiser les sections efficaces.

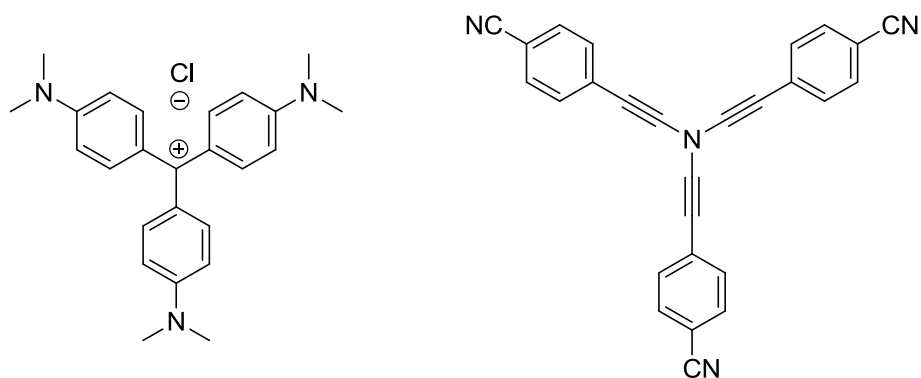


Figure 22 : Structures modèles préconisées par le groupe J-L Brédas pour maximiser σ_{TPA} .

A la suite de ces travaux, un nombre conséquent de groupes de recherche se sont intéressés aux octupôles pour l'absorption bi-photonique.

Le groupe de M. Blanchard-Desce a développé des chromophores à deux photons avec un cœur triphénylamine possédant à la fois des sections efficaces élevées ainsi que de très bons rendements quantiques de luminescence²³. Ce type de composé est particulièrement approprié pour des applications en fluorescence à deux photons comme l'imagerie médicale ou la microscopie à deux photons.

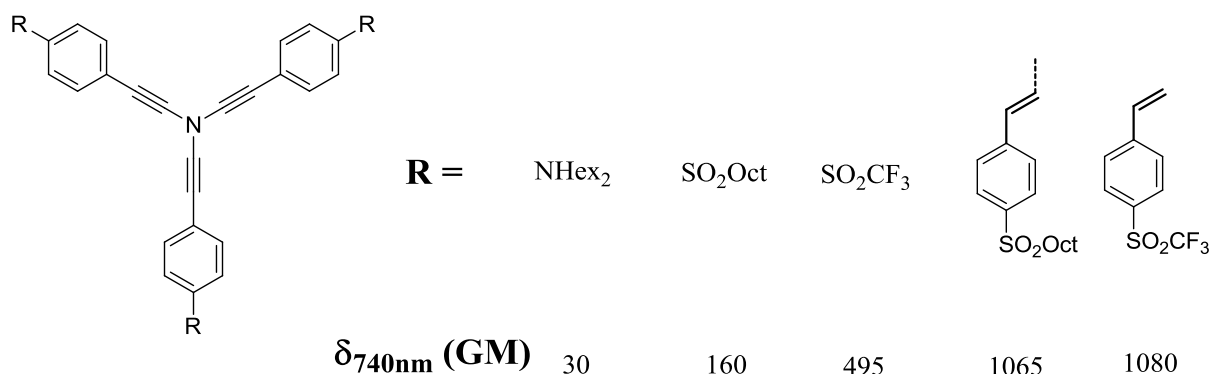


Figure 23 : Représentation des octupôles synthétisés par le groupe de M. Blanchard-Desce ainsi que leur section efficace à 740 nm.

Les différents octupôles représentés dans la figure 23 ont été placés en considérant les groupements R périphériques du plus donneur au plus accepteur d'électron. Le composé comprenant des groupements dihexylamine a une section efficace mesurée par fs-TPEF à 30 GM tandis que celui possédant un groupement 1-((trifluorométhyl)sulfonyl)-4-vinylbenzène a une section efficace de 1080 GM. Le transfert de charge intramoléculaire est donc fondamental pour obtenir des sections efficaces élevées dans des systèmes octupolaires. On peut remarquer en second lieu que l'extension du système π participe aussi grandement à augmenter les δ_{TPEF} .

J. Yoo *et. al.* ont développé un modèle quadrupolaire D- π -A- π -D comprenant un groupement dicyanobenzène électro-attracteur et des groupements diphenylamine électro-donneurs. Il ont aussi synthétisé un analogue octupolaire avec un cœur triphénylamine²⁴. Là encore ce composé présente une section efficace particulièrement importante ainsi qu'un rendement quantique de luminescence élevé par rapport à son analogue quadrupolaire.

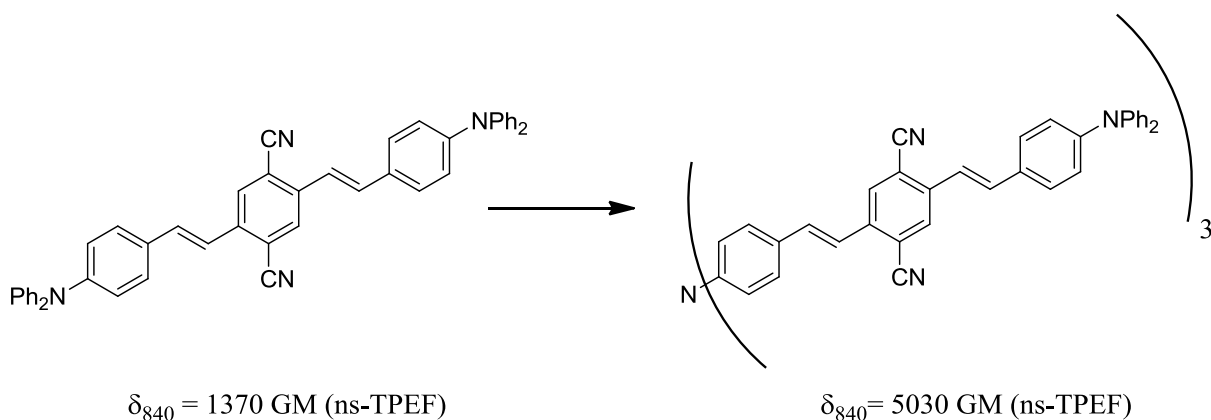


Figure 24 : Structure moléculaire du quadrupôle et de l'octupôle développés par J. Yoo *et. al.*

Cependant, les mesures d'absorption bi-photonique ont été effectuées avec un laser nano-pulsé connu en TPEF pour créer des artefacts pouvant surestimer les sections efficaces notamment en favorisant les phénomènes de réabsorption de l'état excité (ESA).

Suite à ces travaux, un nombre important de groupes de recherche celui de P. N. Prasad²⁵ notamment ou encore celui de J. Casado²⁶ se sont également intéressés aux systèmes octupolaires. De nombreux autres motifs, soit donneurs, soit accepteurs d'électron ont été utilisés comme base pour la formation d'octupôles.

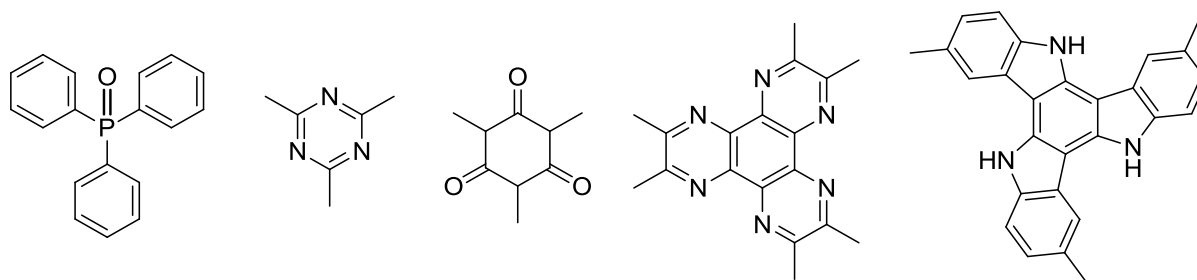


Figure 25 : Différents cœurs utilisés dans des octupôles publiés récemment pour l'absorption bi-photonique.

Un autre type d'octupôles a été étudié en absorption à deux photons. Il s'agit des octupôles de symétrie D_{2d} , composés ayant une structure tridimensionnelle comme peuvent l'être par exemple les bipyrimidines tétra-substitués. Ainsi, notre groupe a publié récemment un article sur les bipyrimidines substituées par des groupements amino-benzènes ou amino-fluorènes reliés au cœur bipyrimidine par lien éthène²⁷.

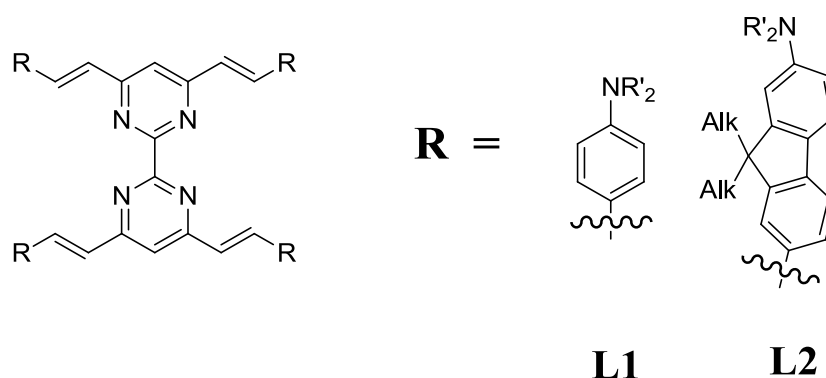


Figure 26 : Structure moléculaire des bipyrimidines étudiées par H. Akdas-Kilig *et. al.*

Les ligands **L1** et **L2** présentent des sections efficaces élevées $\delta_{790} = 460$ et 1022 GM respectivement. Nous avons montré que la géométrie de la molécule influe grandement sur la section efficace. En effet, la complexation de ces ligands à une molécule de $ZnCl_2$ produit un comportement différent suivant le ligand.

Tableau 1 : Données spectroscopiques des ligands **L1** et **L2** et de leurs complexes de zinc associés.

	L1	ZnL1	L2	ZnL2
$\lambda_{2PA} / \text{nm}$	790	840	790 / 860 / 960	800 / 870 / 980
δ / GM^d	460	280	1022 / 880 / 41	733 / 1996 / 774

La complexation au zinc du ligand **L1** induit un changement de conformation, la géométrie, D_{2d} pour le ligand, devient D_{2h} pour le complexe **ZnL1**. Passant d'une structure tridimensionnelle à bidimensionnelle, la section efficace chute à 280 GM pour **ZnL1**, environ la moitié de celle de **L1**. Pour le ligand **L2**, la gêne stérique entraînée par la structure de la molécule empêche une réorganisation bidimensionnelle du complexe. Le zinc joue alors uniquement le rôle d'acide de Lewis renforçant le caractère attracteur d'électron de la bipyrimidine.

^d incertitude de la mesure $\pm 15 \%$

La section efficace du complexe ZnL2 est alors exaltée avec une valeur proche du double de celle du ligand δ_{870} = 1996 GM.

Dendrimères

Les dendrimères sont des structures moléculaires construites autour d'un cœur d'où partent une multitude de branches. Ce type d'architecture permet d'obtenir des molécules avec un très grand nombre de motifs identiques. L'obtention de ces structures est facilitée par des étapes de synthèses itératives utilisant les mêmes synthons. Les dendrimères ont fait l'objet d'intenses recherches en absorption bi-photonique. En effet, l'obtention de larges structures moléculaires dendritiques avec une géométrie contrôlée permet d'obtenir des molécules avec des sections efficaces très élevées.

Dans ce domaine, on peut noter le travail de Drobizhev *et. al.* basé sur le développement des systèmes dendritiques avec un motif *trans*-stilbène²⁸.

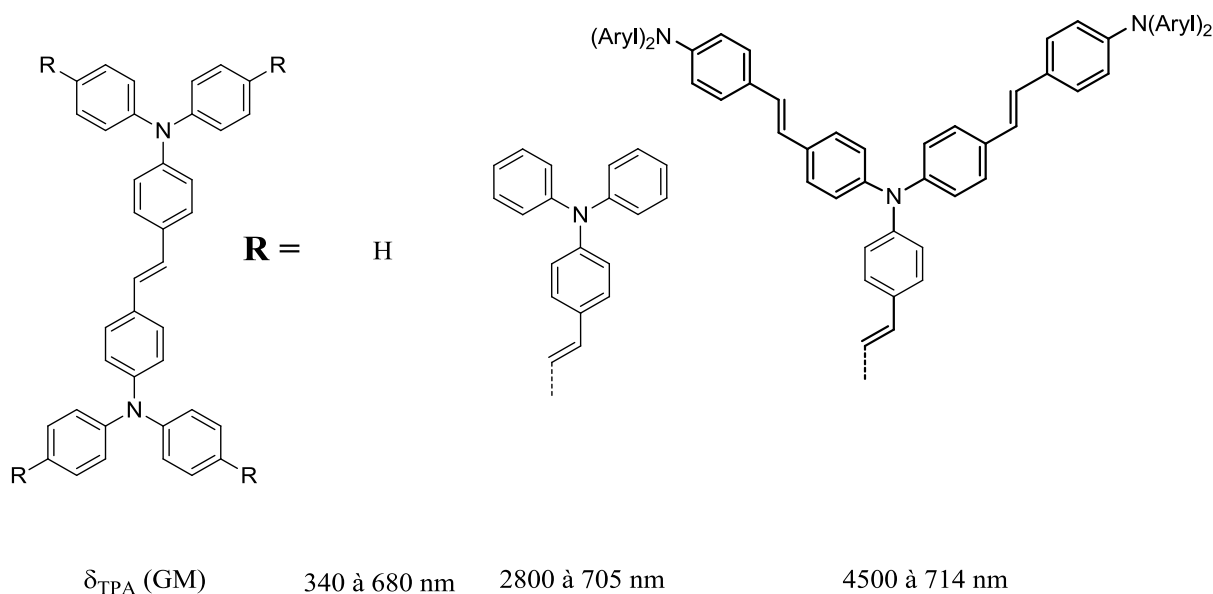


Figure 27 : Comparaison des sections efficaces des dendrimères basés sur un cœur bis-diphenylamine-stilbène.

Comme on peut le voir dans cet exemple, la structure dendritique permet d'obtenir une excellente section efficace pour la première génération. Néanmoins, pour ce type de composé, les sections efficaces relatives (δ/N_e) sont plus indiquées pour quantifier les propriétés bi-photoniques entre les différentes générations de dendrimères. Même si les sections efficaces absolues continuent d'augmenter avec les générations, à partir de la seconde génération G_1 , les sections efficaces relatives commencent à diminuer.

Il existe quelques rares exemples dans la littérature où la section efficace relative continue à augmenter avec l'augmentation des générations. On peut citer celui du groupe de M. Blanchard-Desce utilisant un cœur cyclophosphazène²⁹.

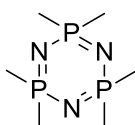


Figure 28 : cycle phosphazène.

Ces dendrimères, possédant jusqu'à 92 chromophores pour la quatrième génération (G_4), présentent des sections efficaces remarquablement élevées ($\delta_{G_4} = 56000 \text{ GM}$). Même si les sections efficaces relatives (δ/N_e) restent faibles, il s'agit du seul exemple à notre connaissance où le rapport δ/N_e continue d'augmenter après la génération G_1 . En outre, ces composés possèdent d'excellents rendements quantiques de luminescence laissant envisager des applications dans le domaine de l'imagerie médicale par exemple.

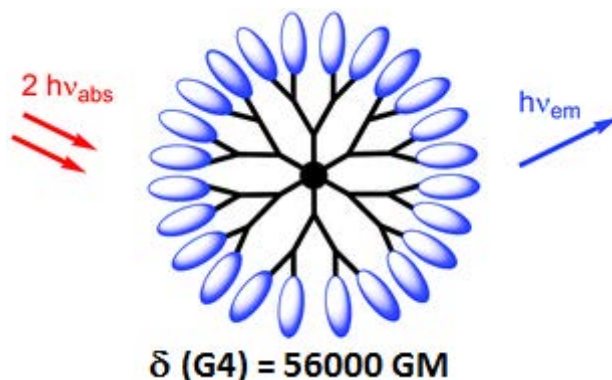


Figure 29 : Représentation schématique d'un dendrimères synthétisé par M. Blanchard-Desce *et. al.*

Un dendrimère phosphazène soluble dans l'eau a été développé par cette même équipe³⁰. Ces dendrimères conservent des rendements quantiques élevés mais les sections efficaces sont plus faibles que pour les dendrimères précédents ($\delta_{G_3} = 127 \text{ GM}$).

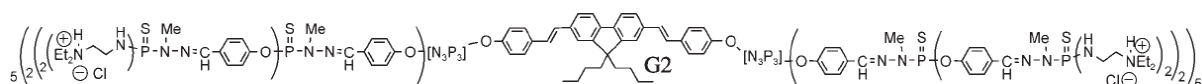


Figure 30 : Structure moléculaire du dendrimère G2.

Néanmoins, le composé G2 a montré son efficacité en imagerie médicale. Après injection dans une glande olfactive d'un rat, une image en trois dimensions du réseau vasculaire a été obtenue par irradiation à deux photons à 710 nm.

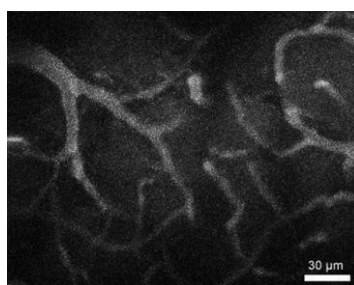


Figure 31 : Image d'un réseau vasculaire par irradiation à deux photons³⁰.

Comme nous avons pu le voir, les propriétés bi-photoniques sont principalement guidées par un fort transfert de charge intramoléculaire qui est facilement modulable en jouant sur le type de groupement donneur ou accepteur d'électron ainsi que sur le système π . La géométrie joue aussi un grand rôle, elle permet de moduler aisément les propriétés bi-photoniques.

Dans la suite de ce chapitre, nous développerons les propriétés bi-photoniques des complexes de coordination qui permettent également d'accéder à des structures octupolaires. Nous nous focaliserons plus particulièrement sur les complexes homo- et hétéroleptiques tris-bipyridines.

LES COMPLEXES DE COORDINATION EN ABSORPTION BI-PHOTONIQUE

Alors que dans les années 1990, les complexes de coordination commencent à être abondamment étudiés en optique non linéaire de 2nd ordre³¹ avec des applications dans le domaine des télécommunications et du traitement des signaux optiques, rares sont les complexes de coordination étudiés pour leurs propriétés optiques en ONL du 3^{ème} ordre.

L'utilisation de métaux de transition permet l'obtention d'une multitude de structures moléculaires à la géométrie parfaitement contrôlée. La diversité des métaux de transition au niveau de leur configuration électronique permet, en plus de la géométrie, de moduler les propriétés d'optique non-linéaire. En outre, ils présentent des propriétés photo-physiques intéressantes comme une phosphorescence à longue durée de vie (de l'ordre de la nano voire de la micro seconde) qui permettent d'envisager de nombreuses applications dans le domaine des matériaux (stockage optique de données³² et limitation du pouvoir optique³³) et dans le domaine médical (thérapie photo-dynamique³⁴ et vecteur de médicaments³⁵).

Après avoir travaillé sur les octupôles de symétrie D_3 et avoir démontré que le transfert de charge multidirectionnel offrait plus de possibilités pour le design et les propriétés optiques (linéaire et non-linéaire) que les systèmes dipolaires, J. Zyss et son équipe ont été les premiers à étudier les complexes de coordination en optique non-linéaire^{31b}.

Ils ont montré que les complexes de ruthénium tris-bipyridine et tris-phénanthroline ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$) étaient actifs en ONL du 2nd ordre avec des coefficients d'hyperpolarisabilité β de $210 \cdot 10^{-30}$ esu et $170 \cdot 10^{-30}$ esu respectivement. Quelques années plus tard le coefficient β sera revu à la baisse en tenant compte du phénomène d'absorption à deux photons ($25 \cdot 10^{-30}$ esu)³⁶. Par la suite, en collaboration avec l'équipe H. Le Bozec, ils développeront une série de trois complexes de ruthénium possédant des bipyridines substitués par des groupements donneur N,N-dibutylaminostyrène :

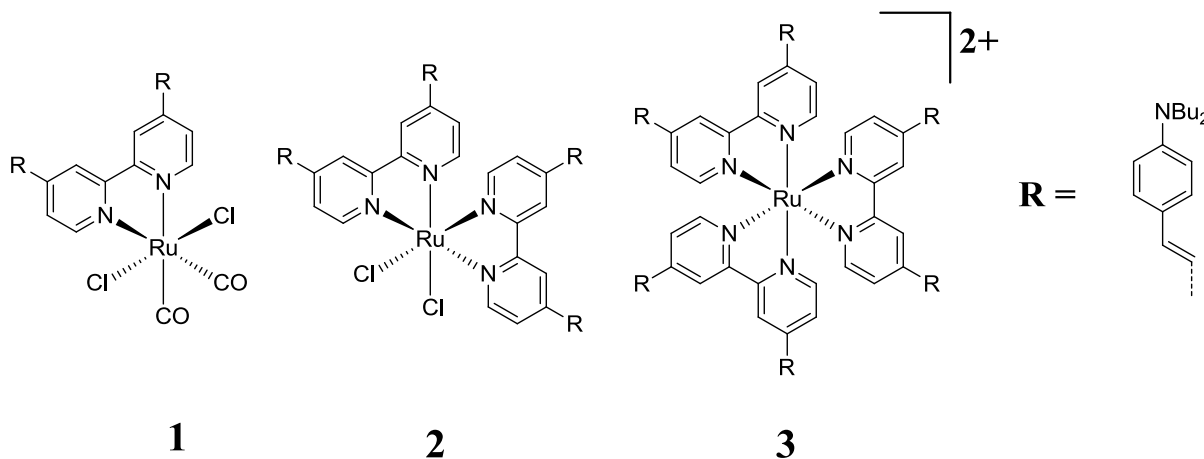


Figure 32 : Structure moléculaire des complexes étudiés par H. Le Bozec et coll.

Ces trois complexes vont se révéler très actifs en ONL du 2nd ordre avec des coefficients β importants. Le complexe **1**, comprenant une seule bipyridine, possède un β proche de celui du ligand ($420 \cdot 10^{-30}$ esu contre 380 pour le ligand). Le cation ruthénium(II) est un acide de Lewis, la complexation de la bipyridine renforce le côté attracteur d'électrons du ligand augmentant par la même son moment dipolaire ; le coefficient β étant directement relié au moment dipolaire, il augmente donc avec la complexation.

Le complexe **3** est un octupôle de symétrie D_3 et à ce titre ses propriétés d'optique non-linéaire sont guidées non pas par son moment dipolaire (qui est quasi-nul) mais par un transfert de charge intramoléculaire multidirectionnel. Nous l'avons vu, le cas des octupôles organiques montre que cet ICT multidirectionnel

permet d'obtenir des coefficients β importants. En ce sens, le complexe **3** possède un β ($2200 \cdot 10^{-30}$ esu) plus de 5 fois supérieur à celui du ligand.

Enfin, le complexe **2** présente des propriétés intermédiaires avec une symétrie de type C_2 . Dans ce cas, le coefficient β reste toutefois relativement élevé, supérieur à $1000 \cdot 10^{-30}$ esu.

La même équipe s'est intéressée plus récemment aux complexes de métaux de transition pour l'absorption bi-photonique³⁷ notamment à travers cette étude publiée en 2007 relative aux propriétés de complexes octupolaires de type tris-bipyridine en absorption à deux photons.

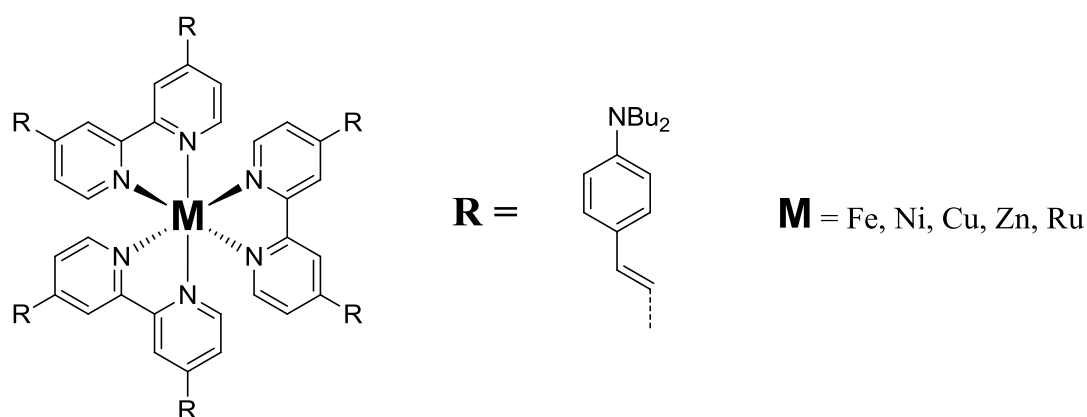


Figure 33 : Représentation des complexes étudiés en absorption bi-photonique par l'équipe de H. Le Bozec *et. al.*

Les mesures de sections efficaces ont été effectuées par la technique Z-scan avec des pulsations de 150 fs. Les données spectroscopiques montrent que le ruthénium est plus actif que le fer, le zinc, le cuivre et enfin le nickel. Il est intéressant de remarquer que le Ru, Fe et Cu possèdent une composante MLCT alors que ce n'est pas le cas pour le zinc ; cette remarque permet de relativiser l'influence de cette composante MLCT comme atout pour des sections efficaces importantes.

Tableau 2 : Sections efficaces à deux photons des différents complexes.

M	δ_{TPA} ($10^{-50} \cdot \text{cm}^4 \cdot \text{s}$) à 765 nm
Ru	2200 ± 300
Fe	1900 ± 300
Zn	1700 ± 500
Cu	1050 ± 300
Ni	650 ± 100

Quelques mois plus tôt, l'équipe de J. K. Feng a publié une étude théorique sur des complexes de métaux de transition (Zn, Fe, Cu) formés avec des bipyridines³⁸. Les sections efficaces ont des valeurs estimées environ 5 fois supérieures aux résultats expérimentaux. D'autre part, le zinc est plus actif que le cuivre et le fer. Les auteurs donnent comme explication l'effet antagoniste des différentes contributions (ILCT et MLCT). En effet, les contributions relatives MLCT et ILCT permettent d'expliquer les différences observées entre les différents complexes métalliques.

Dans le cas des complexes de ruthénium étudiés par le groupe de H. Le Bozec, la section efficace élevée qui a été mesurée peut être expliquée par une contribution ILCT qui aurait plus de poids que la MLCT sur les propriétés bi-photoniques.

B. J. Coe *et. al.* se sont également intéressés à des complexes tris-bipyridines de fer et de ruthénium possédant des groupements N-méthyl ou N-arylpyridinium³⁹. Ces complexes présentent des réponses en optique non-linéaire de 2nd et 3^{ème} ordres élevées avec des coefficients β de l'ordre de 10^{-27} esu et des sections efficaces supérieures à 2500 GM. Les mesures de sections efficaces ont été effectuées par la technique de Z-scan.

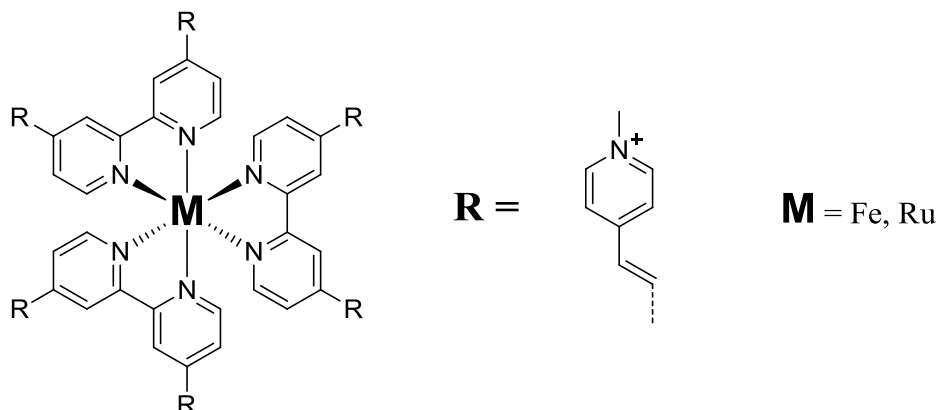


Figure 34 : Représentation des complexes étudiés par B. J. Coe *et. al.*

Dans la série représentée ci-dessus les complexes ont une structure très proche de ceux de H. Le Bozec *et. al.* mais le groupement N,N-dibutylaniline a été remplacé par un groupement N-méthylpyridinium. Dans cette nouvelle configuration, les transitions ILCT et MLCT sont dans la même direction. La section efficace de ce complexe de ruthénium est de 720 GM c'est-à-dire 3 fois moins que celle de son équivalent N,N-dibutylaniline. Comme nous l'avons déjà montré précédemment à propos des composés organiques quadrapôlaire, le groupement N,N-dibutylamino reste le groupement de choix pour obtenir un fort transfert de charge intramoléculaire et ainsi maximiser les propriétés ONL du 3^{ème} ordre, ce qui souligne l'importance d'une transition ILCT très forte pour atteindre des valeurs de sections efficaces élevées dans de tels complexes.

Les complexes de métaux de transition sont de bons absorbeurs bi-photoniques, cependant la plupart des applications dérivées du phénomène d'absorption à deux photons nécessitent d'autres propriétés. L'imagerie biomédicale nécessite d'utiliser des composants émissifs et compatibles avec les milieux biologiques (la phosphorescence des complexes de métaux de transition peut ici être utilisée avantageusement). D'autres applications comme la photo-polymérisation ou la limitation du pouvoir optique nécessitent des chromophores non émissifs.

Les propriétés physiques, en particulier optiques, peuvent être aisément modulées par modification du ligand ou du cation métallique. Cette caractéristique a été avantageusement utilisée pour concevoir des complexes de métaux de transition originaux trouvant des applications dans le domaine de l'absorption à deux photons.

Le groupe de G. Lemerrier a travaillé sur des complexes de ruthénium tris phénanthroline $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ substitués en position 5 de la phénanthroline par des groupements fluorènes⁴⁰. Ces complexes présentent une émission de phosphorescence avec une longueur d'onde d'émission ($\lambda_{\text{em}} \approx 595 \text{ nm}$) très proche de celle du composé modèle $\text{Ru}(\text{phen})_3(\text{PF}_6)_2$ ($\lambda_{\text{em}} \approx 590 \text{ nm}$) avec des rendements quantiques de luminescence ainsi que des temps de vie de l'état excité supérieurs de deux à trois fois à ceux de $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$.

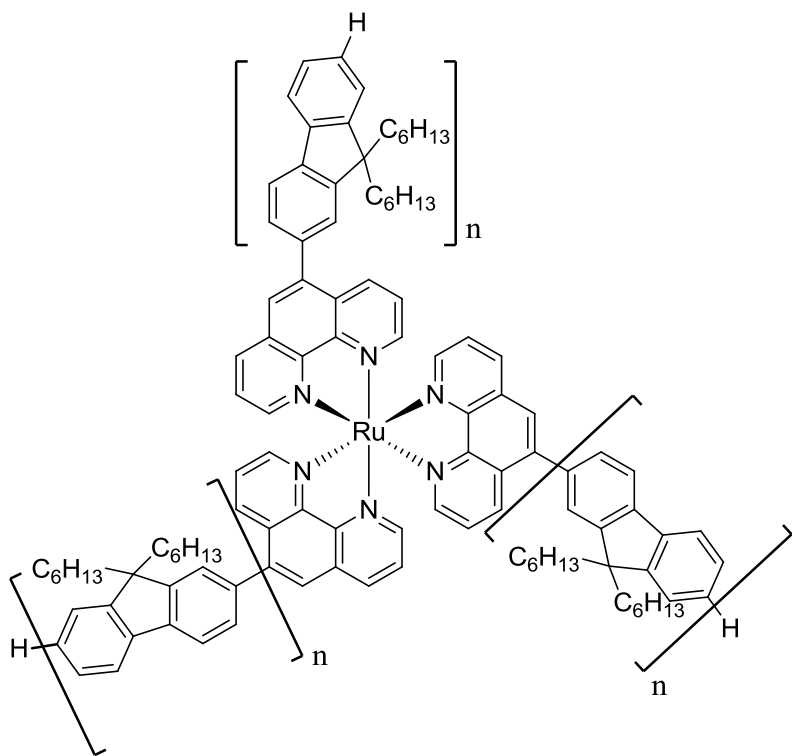


Figure 35 : Représentation des complexes C1 et C2.

Tableau 3 : Données spectroscopiques dans l’acetonitrile à 1 et 2 photons des complexes C1 et C2.

C _n	C ₁	C ₂	Ru(phen) ₃ (PF ₆) ₂
λ _{em} (nm)	590	595	590
φ _{em}	0.09	0.11	0.03
λ _{TPA} (nm)	740	750	750
δ _{TPA} (GM)	40	90	20

L’absence de groupements donneurs d’électrons sur le ligand minimise le transfert de charge intramoléculaire de l’extrémité du ligand vers la phénanthroline induisant des sections efficaces faibles mais des rendements quantiques plus élevés. Ces composés ont un spectre d’absorption où les différentes transitions ILCT et MLCT sont totalement dissociées. Cette caractéristique permet d’étudier séparément les propriétés d’absorption à deux photons de ces transitions. Les résultats obtenus montrent clairement que la transition MLCT est moins active que la transition ILCT avec des sections efficaces de 15 GM à 850 nm pour les complexes **C₁** et **C₂**. Ces résultats confirment bien ceux obtenus précédemment par les groupes de H. Le Bozec et B. J. Coe montrant que l’orientation des différentes contributions (ILCT et MLCT) n’avait que peu d’influence par rapport à la force de la transition ILCT sur les sections efficaces.

Dans la continuité de ces travaux, le groupe de G. Lemerrier étudia un équivalent hydrosoluble⁴¹ comprenant des chaînes triéthylèneglycol en position 9 des groupements fluorènes:

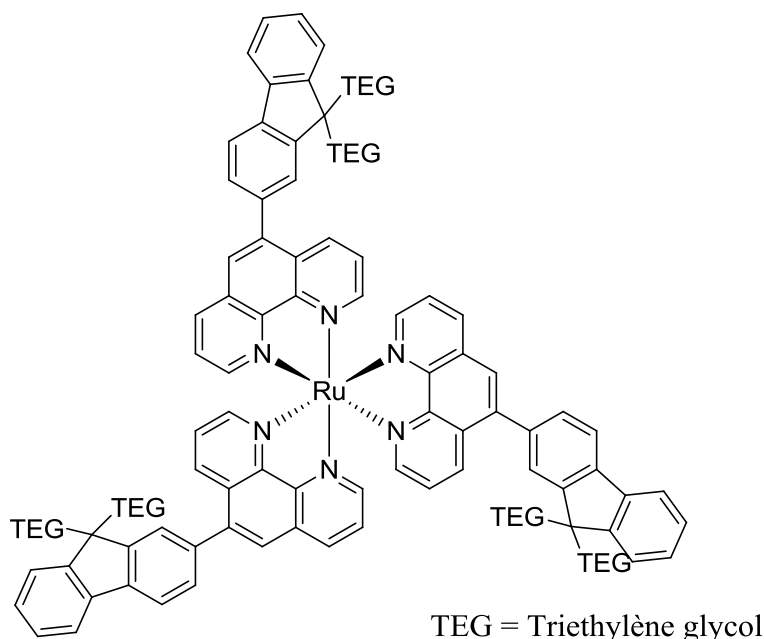


Figure 36 : Représentation du complexe RuL_1TEG de G. Lemerrier *et. al.*

Ce composé présente des propriétés optiques semblables au complexe C_1 précédant :

Tableau 4 : Données spectroscopiques dans l'acétonitrile à 1 et 2 photons des complexes C_1 et RuL_1TEG .

	λ_{abs} (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-3} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	λ_{em} (nm)	ϕ_{em}	T (ns)	λ_{TPA} (nm)	δ_{TPA} (GM)
C_1	266, 330, 410-460	156, 49, 31	590	0.09	1700	740, 850	40, 15
RuL_1TEG	340, 410-460	27, 18	640	0.09	500	740, 820	40, 10

L'introduction de chaînes triéthylène glycol ne modifie que très légèrement les propriétés optiques et présente l'avantage d'être soluble en milieu aqueux, cette propriété est particulièrement intéressante pour des applications médicales. La Thérapie Photo-Dynamique (PDT) par exemple : l'état $^3\text{MLCT}$, responsable de l'émission de phosphorescence de ces complexes est connu pour être sensible à l'oxygène. En effet, en présence d'oxygène, il se produit un transfert d'énergie entre l'état $^3\text{MLCT}$ et l'oxygène triplet $^3\text{O}_2$ provoquant la production d'oxygène singulet $^1\text{O}_2$. Ce dernier est extrêmement réactif ce qui se traduit par une cytotoxicité importante dans les milieux biologiques. Ce processus a déjà été mis à profit comme traitement médical notamment contre le cancer sous le nom de Thérapie Photo-Dynamique (PDT pour Photo-Dynamic Therapy) et a fait l'objet de nombreuses publications scientifiques⁴². Couplée à l'absorption bi-photonique, la PDT permet d'ajouter une plus grande pénétration dans les tissus biologiques ainsi qu'une meilleure localisation dans l'espace⁴³.

Dans une étude *in vitro*, les auteurs ont montré que le complexe RuL_1TEG avait la capacité de s'insérer à l'intérieur de cellules F98 glicoma. L'irradiation provoque la production d'oxygène singulet entraînant la destruction de ces cellules. Ce complexe présente aussi l'avantage de pouvoir être utilisé comme agent de contraste en imagerie. Le long temps de vie de sa phosphorescence permet ainsi d'obtenir des images des zones irradiées⁴¹.

Une seconde partie importante de ce travail de thèse a porté sur la synthèse et l'étude de ligands et complexes originaux de ruthénium porteur d'un groupement azobenzène choisi pour ses propriétés de photochromisme.

AZOBENZENES

Le diphenyldiazène plus connu sous le nom d'azobenzène (AB) est un composé dit photochrome ; c'est-à-dire un composé qui présente deux formes stables ayant des propriétés physiques différentes et qui peuvent s'interconvertir par irradiation lumineuse. Dans le cas précis de l'azobenzène, les deux formes évoquées sont les deux isomères (trans et cis) du diazène et il s'agit principalement d'un changement de propriétés optiques (spectre d'absorption, indice de réfraction).

La forme thermodynamiquement stable de l'AB est l'isomère trans (pour certains azobenzènes, c'est l'isomère cis⁴⁴). Il présente une forte absorbance dans l'UV ($\epsilon_{320} = 22000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) attribuée à la transition $\pi-\pi^*$ et une seconde bande moins marquée dans le visible ($\epsilon_{450} = 400 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) correspondant à une transition de transfert de charge de type $n-\pi^*$. L'isomère trans peut être converti en isomère cis par irradiation lumineuse (dans l'UV ou le visible) de façon totalement réversible. Le composé cis-AB présente un spectre très différent du trans-AB. 2 bandes dans l'UV à 250 et 270 nm de plus faible intensité ($\epsilon \approx 11000$ et $5000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) que pour trans-AB correspondant à des transitions de type $\pi-\pi^*$ et une bande dans le visible à 450 nm ($\epsilon \approx 1500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) attribuée à une transition $n-\pi^*$. Le retour cis à trans peut se faire soit par irradiation lumineuse ou bien par voie thermique (quelques heures dans le noir suffisent pour convertir entièrement l'isomère cis-AB en trans-AB).

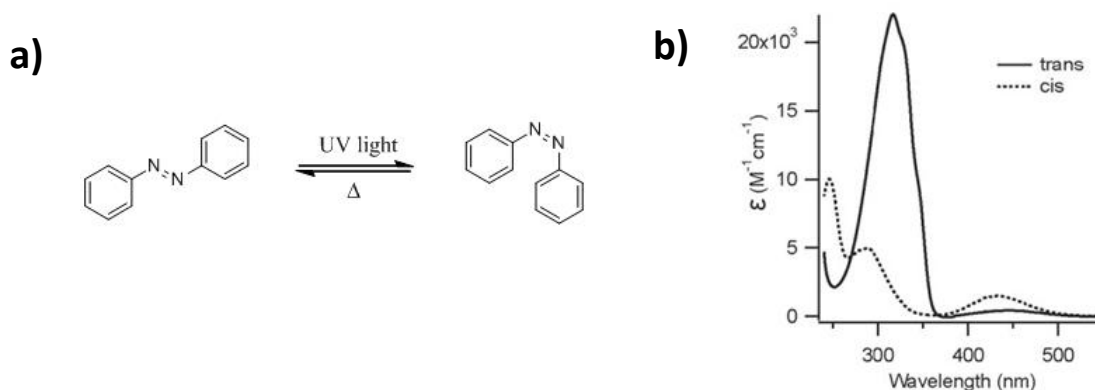


Figure 37 : a) Structure du trans-AB et du cis-AB inter-convertible par irradiation lumineuse ou par voie thermique ; b) Spectres d'absorption du trans-AB et du cis-AB.

Dans la majorité des cas, des modifications structurales sur les cycles aromatiques des azobenzènes entraînent de profondes modifications des propriétés physiques tout en préservant le photochromisme. Ces dernières décennies, une très grande variété de composés a été synthétisée et leurs propriétés optiques étudiées. Les quantités de données rassemblées ainsi ont permis de classer les azobenzènes en trois grandes catégories en fonction du type de leurs substituants.

Les différents azobenzènes sont donc classés entre les azobenzènes (ABn), substitués par des groupements alkyl, aryl ou électro-accepteurs, ils ont des propriétés physiques très proches de celles de l'azobenzène avec des niveaux d'énergie $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ bien distincts ; les aminoazobenzènes (aAB) substitués en position ortho ou en position para par des groupements électro-donneurs (hydroxy, alkoxy ou amino). Ces azobenzènes sont généralement orange avec un rapprochement des niveaux d'énergie $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$; et enfin les pseudo-stilbènes (pSB), composés « push-pull », possédant un groupement donneur d'électrons à une extrémité et un groupement électro-attracteur à l'autre extrémité, ils présentent une bande de transfert de charge intramoléculaire, qui est absente pour les autres catégories d'azobenzènes (les azobenzènes protonés font aussi parties des pSB). Cette différence se traduit généralement par une coloration rouge. Les études d'absorption transitoire⁴⁵ couplées avec des modélisations informatiques⁴⁶ ont montré que cette catégorie différait des précédentes par leurs niveaux d'énergies des transitions $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ entraînant des disparités sur

la nature des niveaux d'énergies mis en jeu lors de l'isomérisation, notamment par la concurrence entre différents processus photophysiques (fluorescence, photochromisme, ICT). Il est possible de moduler les propriétés physiques des pSB en jouant sur leur structure et donc d'adapter ces propriétés aux applications recherchées.

COMPLEXES DE COORDINATION ET AZOBENZENE

Les complexes organométalliques possèdent des propriétés optiques, redox et magnétiques remarquables. Ils présentent également un grand nombre de degrés d'oxydation permettant de moduler ces propriétés. Le type de ligand utilisé joue aussi un rôle important sur les propriétés physiques de ces complexes.

L'association d'un métal de transition et d'un azobenzène au sein de complexes de coordination permet de combiner le photochromisme des ligands azobenzènes et les propriétés du métal. Cette combinaison permet d'obtenir une grande variété de composés aux propriétés physiques variées.

Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'influence de la transition MLCT sur le photochromisme et aux complexes de type tris-bipyridine ($[M(bpy)_3]^{n+}$) comprenant un motif azobenzène.

Azo ferrocène

Le complexe **Fc-N=N-Fc** est un des plus simples analogue de l'azobenzène qui comprend deux centres métalliques ferrocène. Sa synthèse date des années 1960 et a été reportée par Nesmeyanov *et al.*⁴⁷ Pourtant ce n'est que trente ans plus tard que ses propriétés photochromiques furent étudiées par le groupe de H. Nishihara⁴⁸.

Le spectre d'absorption de **Fc-N=N-Fc** est composé de deux transitions, à 318 nm une bande intense correspondant à la transition $\pi-\pi^*$ du groupement azo et à 534 nm une bande moins intense attribuée à la transition MLCT (orbitale d vers l'orbitale π^* de l'azo). L'irradiation de ce composé à 365 nm provoque une forte diminution de la bande à 318 nm avec l'apparition d'une nouvelle bande à 368 nm correspondant à une transition $n-\pi^*$.

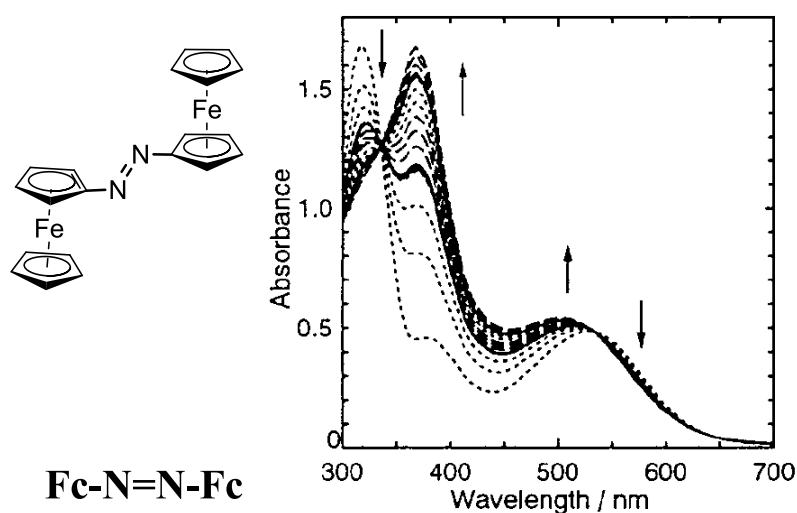


Figure 38 : Modifications spectrales du complexe Fc-N=N-Fc sous argon dans l'acétonitrile sous irradiation à 365 ou 436 ou 546 nm.

Les auteurs ont aussi montré que la photo-isomérisation fonctionne à plusieurs longueurs d'ondes différentes et notamment à 546 nm. Cette caractéristique est particulièrement remarquable car il s'agit d'un des rares exemples de photochromisme via la transition MLCT⁴⁹, cependant cette transformation n'est pas réversible (ni par voie thermique, ni par irradiation lumineuse).

Les auteurs étudièrent aussi les propriétés électrochimiques de ce complexe. Deux bandes d'oxydation $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ réversibles bien distinctes montrent qu'il existe une interaction entre les deux centres métalliques. Le composé à valence mixte a été isolé et son spectre d'absorption montre une disparition de la transition MLCT au profit d'une nouvelle bande de plus basse énergie à 672 nm attribuée à la transition LMCT (de l'orbitale π de l'azo vers une orbitale d du métal).

Par la suite, le groupe de Nishihara s'intéressera plus attentivement au photochromisme induit par une transition MLCT. Deux composés ferrocène-azobenzène ont été étudiés où le groupement ferrocène est lié en position *meta* à un des cycles benzéniques de l'azobenzène⁵⁰.

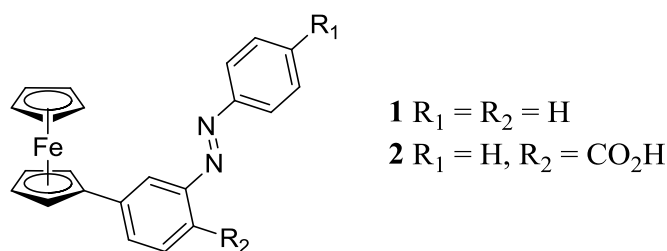


Figure 39 : Structure moléculaire des complexes Fc-Azo de H. Nishihara *et. al.*

Le composé **1** présente un spectre d'absorption similaire à celui de **Fc-N=N-Fc** avec une bande intense à 318 nm ($\pi\text{-}\pi^*$) et une bande moins intense à 444 nm (MLCT). La photo-isomérisation fonctionne à 320 nm ainsi qu'à 546 nm. L'oxydation réversible à un électron provoque la disparition de la transition MLCT et l'apparition d'une nouvelle bande à 730 nm attribuée à la transition LMCT. L'irradiation de l'isomère cis du complexe ferrocenium (Fe^{III}) à 546 nm provoque cette fois la photo-isomérisation cis-trans.

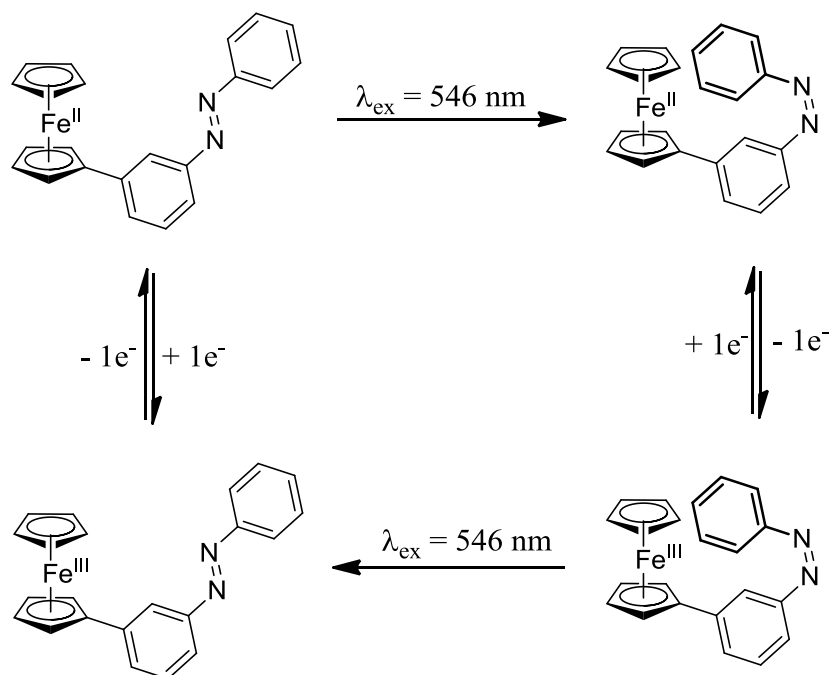


Figure 40 : Isomérisation réversible photo-induite et par voie électrochimique de **1**.

Comme observé dans le cas du composé **Fc-N=N-Fc**, le photochromisme du composé cis n'est pas réversible, l'isomère cis étant très stable. Cette stabilité serait liée à la présence de la transition MLCT, selon ces auteurs. L'oxydation du ferrocène en ferrocenium anihile cette transition et rend possible le retour cis \rightarrow trans. Ainsi, la combinaison de la photo-isomérisation à 546 nm et de processus redox réversible permet d'obtenir un cycle réversible trans-cis-trans dont chaque étape est parfaitement contrôlée.

Il est à noter que le complexe **2** possède un groupement acide carboxylique en position terminale de l'azobenzène. Cette fonction a été introduite pour former avec succès des monocouches sur un substrat ITO. Ce matériau présente les mêmes propriétés redox et photochromique que le complexe **1**.

Ruthénium poly-pyridines comportant un motif azobenzène

A la fin des années 1990, les complexes de coordination de type bis terpyridines ou tris-bipyridine portant un groupement azobenzène ont intéressé un certain nombre de groupes de recherche.

Les travaux du groupe de H. Nishihara portèrent sur des complexes de ruthénium et de rhénium bis terpyridine. Le photochromisme des ligands montre un comportement en accord avec le type d'azobenzène (à faible caractère « push-pull »). En revanche le comportement des complexes diffère en tous points de celui des ligands. La nature du métal a aussi une grande importance.

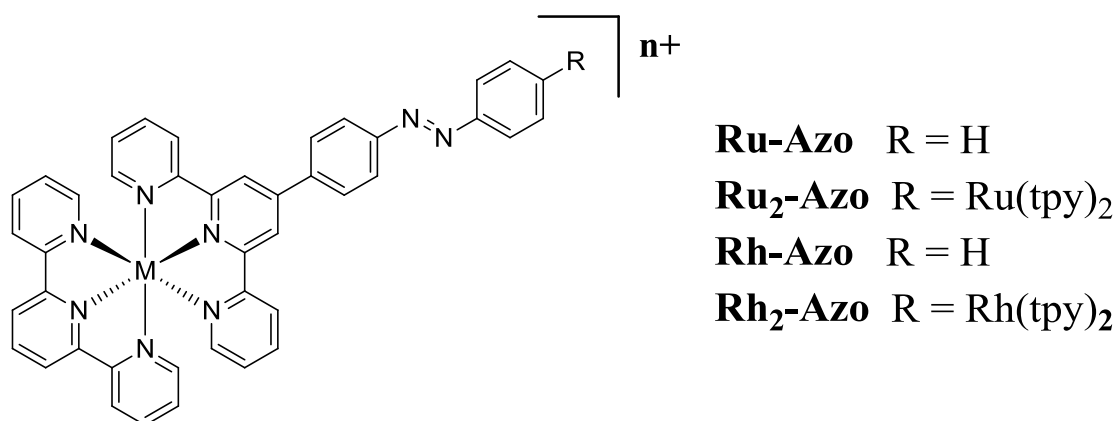


Figure 41 : Complexes étudiés par le groupe de H. Nishihara.

Les spectres d'absorption présentés ci-dessous montrent les modifications spectrales sous irradiation à 366 nm des complexes **Ru-Azo** et **Rh-Azo**.

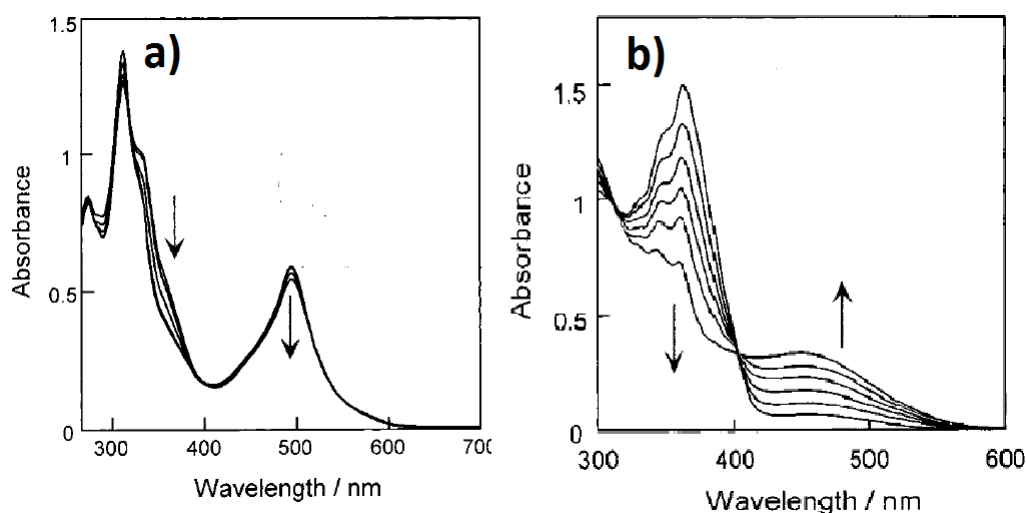


Figure 42 : Modification spectrale dans le DMSO sous irradiation à 366 nm pour a) Ru-Azo (1h) et b) Rh-Azo (5 min).

Les complexes de rhodium ne présentent pas de transition MLCT, la bande de plus basse énergie à environ 450 nm correspond à une transition de type LC ($n-\pi^*$). Le photochromisme de ce complexe ainsi que celui du dimère ressemble à celui d'un azobenzène organique avec une diminution de l'intensité de la bande π -

π^* au profit d'une augmentation de la bande $n-\pi^*$. Le retour cis-trans n'est possible que partiellement et uniquement par voie thermique (dans le noir à température élevée).

Pour le complexe de ruthénium, une très légère diminution de la bande $\pi-\pi^*$ autour de 340 nm et celle MLCT (495 nm) est observée. Une analyse RMN de l'état photo-stationnaire donne un ratio trans-cis de 79/21. Le comportement du dimère **Ru₂-Azo** est identique à celui de **Ru-Azo**. Le retour cis-trans peut-être obtenu par irradiation à 440 nm ou par quelques heures dans le noir à température ambiante. La photosensibilisation de la transition MLCT ne donne pas lieu à une photo-isomérisation de l'azobenzène.

Le groupe de J. Otsuki s'est quant à lui intéressé aux complexes de ruthénium tris-bipyridine portant un groupement azobenzène⁵¹. Ils ont étudié des ligands où le groupement azo sert de pont entre deux pyridines. L'influence de la position *ortho*, *meta* ou *para* a été étudiée. Ils ont aussi obtenu des complexes de ruthénium tris-bipyridine mono et dinucléaires avec ces mêmes ligands.

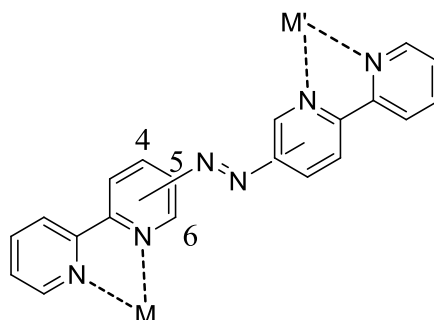


Figure 43 : Structure moléculaire des dimères de ruthénium étudiés par le groupe de J. Otsuki.

La position du groupement azo joue un rôle important sur les propriétés physiques et en particulier optiques de ces composés. Dans le cas des ligands, la position de la transition $\pi-\pi^*$ de l'azo varie de 284 nm pour le composé 4,4''-azo à 369 nm pour le composé 5,5''-azo. Il est surprenant de constater une différence de 80 nm entre ces deux isomères de position, les auteurs suggèrent des différences structurales pour tenter d'expliquer cette différence.

En ce qui concerne les dimères, Ru(4,4''-azo)Ru et Ru(5,5''-azo)Ru, l'introduction des deux centres métalliques ne perturbe pas les transitions $\pi-\pi^*$ de l'azo avec des λ_{\max} de 286 et 371 nm respectivement. En revanche, une nouvelle bande MLCT d'une orbitale d du métal vers une orbitale π^* de l'azo apparaît. Outre une différence de 38 nm entre le complexe Ru(4,4''-azo)Ru (558 nm) et Ru(5,5''-azo)Ru (520 nm), c'est leurs intensités $12 \cdot 10^3$ et $6 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ respectivement qui interrogent les auteurs.

Des calculs théoriques TD-DFT ont permis de modéliser la distribution électronique des orbitales HOMO et LUMO des deux dimères. L'orbitale LUMO est similaire entre les deux complexes avec une densité électronique délocalisée sur la totalité du ligand pontant. L'orbitale HOMO est centrée sur les orbitales d des métaux ; pour Ru(4,4''-azo)Ru, la densité électronique est partagée par les deux métaux tandis que pour Ru(5,5''-azo)Ru elle n'est présente que sur un seul. En outre, les forces d'oscillateurs des transitions HOMO \rightarrow LUMO sont corrélées avec l'intensité des bandes d'absorption MLCT (d-métal $\rightarrow \pi^*$ -azo).

Le dimère Ru(5,5''-azo)Ru ne présente pas de photochromisme, les auteurs avancent la possibilité d'un transfert d'énergie au profit d'autres processus photo-physiques sans toutefois apporter plus de précisions.

Le photochromisme du monomère Ru(5,5''-azo) ainsi que celui du ligand associé sont par contre décrits. Le spectre d'absorption du monomère diffère de celui du dimère par un déplacement vers le bleu de la transition MLCT (d-métal $\rightarrow \pi^*$ -azo) à 506 nm pour Ru(5,5''-azo) contre 520 nm pour Ru(5,5''-azo)Ru. Le complexe et le ligand ont un comportement classique, l'irradiation dans la bande $\pi-\pi^*$ de l'azo provoque la

diminution de cette bande. Le ratio trans/cis de l'état photo-stationnaire du complexe est estimé par RMN à 54/46. L'isomérisation inverse (cis \rightarrow trans) peut être obtenue par irradiation à 450 nm.

Enfin, l'irradiation aux alentours de 600 nm provoque aussi l'isomérisation. Cette zone correspond à la fin de la bande MLCT et où la transition $n-\pi^*$ est absente (cette transition est souvent responsable d'une isomérisation retour cis \rightarrow trans). Il s'agit là encore d'un des rares exemples de photochromisme de complexes métalliques via une sensibilisation de la transition MLCT⁴⁹.

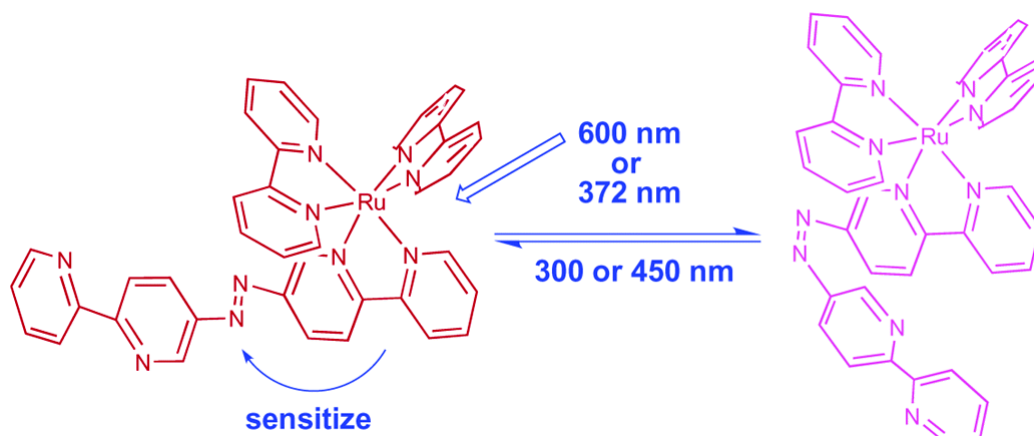


Figure 44 : Illustration du photochromisme réversible du complexe Ru(5,5''-azo).

LES PSEUDO-STILBENE (PSB) ORGANIQUES ET LE STOCKAGE OPTIQUE DE DONNÉES

Les pSB possèdent en particulier une spécificité par rapport aux autres types d'azobenzènes. Leur fort moment dipolaire induit une différence d'indice de réfraction entre l'isomère trans et l'isomère cis. Cette biréfringence a été mise en évidence en 1997 avec les travaux de O. Watanabe *et al.* sur des copolymères à blocs urethane-urée comprenant des motifs azobenzènes⁵². L'irradiation dans le spectre du visible de ce polymère se traduit par un changement d'indice de réfraction du matériau. Le groupe de O. Watanabe pensait à des applications comme guide d'onde avant de se rendre compte de son potentiel en stockage optique de données⁵³. Ils ont montré qu'il était possible de photo-induire la biréfringence dans deux couches distinctes de ce polymère séparées par une couche non-photosensible.

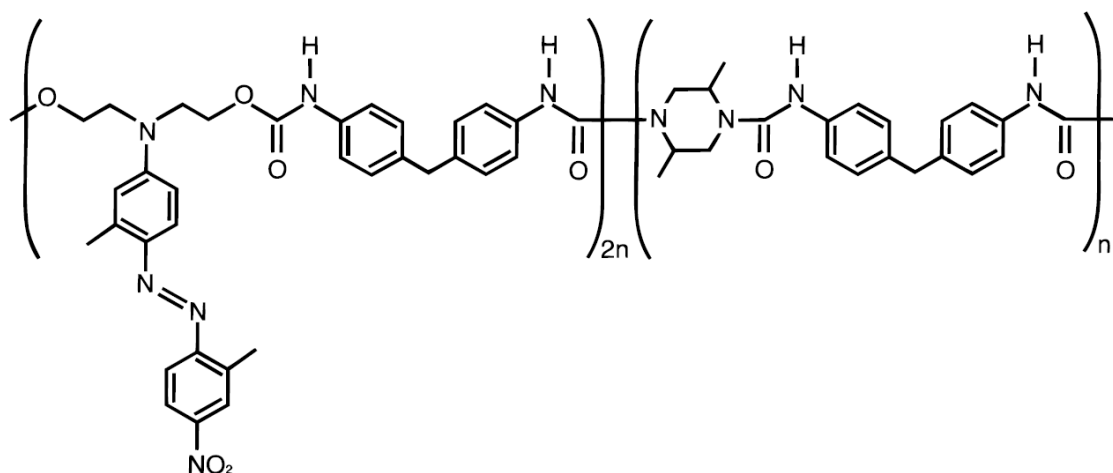


Figure 45 : Structure moléculaire du polymère étudié par O. Watanabe *et al.*

Par la suite d'autres groupes de recherche se rendront compte du potentiel des polymères photosensibles contenant des motifs azobenzènes pour le stockage optique de données.

Dans le même temps les azobenzènes commencent à être étudiés en optique non linéaire. Parmi les azobenzènes de la classe des pseudo-stilbènes, le DR1 pour Disperse Red One est sans doute celui qui a été le plus intensivement étudié. Ce fut un des premiers composés organiques à avoir été étudié en ONL⁵⁴ avec un $\mu\beta_0$ égal à 500.10^{-48} esu.

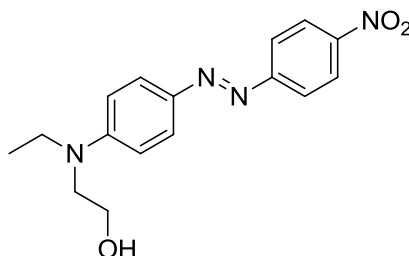


Figure 46 : Structure moléculaire du Disperse Red 1.

Etant le pSB le plus répandu grâce à son bas coût mais aussi à la facilité de fonctionnalisation due à la présence d'une fonction hydroxy, le DR1 a déjà montré son potentiel pour des applications en optique non linéaire⁵⁵, dans des polymères fonctionnels⁵⁶, pour la séparation de charge en photovoltaïque⁵⁷ ou encore en fonctionnalisation de surface⁵⁸.

Dans le cadre des polymères fonctionnels, un nombre important de publications est axé sur le stockage de données en trois dimensions. Dans ce domaine deux voies ont été explorées. L'une étudiant la biréfringence photo-induite, l'autre portant sur la photo-modulation des propriétés ONL (voie privilégiée dans ce travail de thèse).

BIREFRINGENCE PHOTO-INDUITE

A un photon

Les travaux théoriques de S. D. Kakichashvili⁵⁹ dans les années 1970 traitant de la possibilité d'utiliser la lumière polarisée pour le stockage de données, via une méthode holographique, ont conduit T. Todorov *et al.* à expérimenter cette possibilité. Il en ressortira une publication en trois actes traitant de la polarisation holographique⁶⁰. Un film constitué de methyl orange (Sodium 4-[(4-diméthylamino)phenyldiazenyl] benzenesulfonate) dans une matrice PVA (polyvinyl alcohol) a été utilisé. Les auteurs ont montré que l'irradiation de ces films dans la bande d'absorption de l'azobenzène provoque son isomérisation trans-cis puis sa relaxation thermique cis-trans. L'irradiation à la même longueur d'onde mais cette fois-ci avec de la lumière polarisée provoque aussi cette isomérisation mais induit l'orientation des chromophores perpendiculairement à la polarisation du laser utilisée. Il en résulte une anisotropie importante. Ce nouvel arrangement spatial se traduit par une transmittance différente suivant l'angle de lecture (perpendiculaire ou parallèle). Ce processus ne nécessite pas des puissances de laser élevées ($< 100 \text{ mW.cm}^{-2}$) et n'entraîne donc pas de dégradation du matériau. Cependant le nouvel arrangement n'est pas stable dans le temps et le matériau revient à l'état initial en quelques secondes.

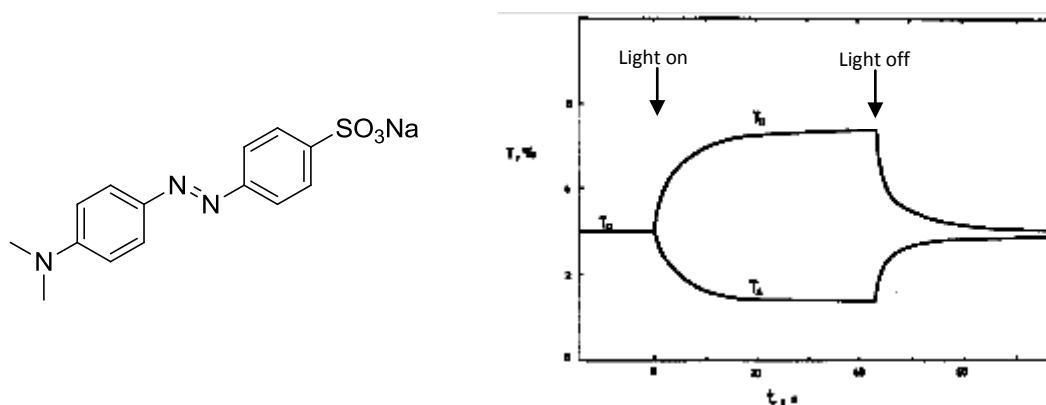


Figure 47 : Structure moléculaire du Methyl Orange ; variation de transmittance entre une lecture perpendiculaire ou parallèle (réf. Todorov *et al.*).

En revanche l'irradiation de ce même film par deux lasers polarisés décalés de 45° entre eux - l'un à 488 nm et l'autre dans une zone de transparence ($\lambda = 633 \text{ nm}$) - conduit à l'apparition d'anisotropie qui elle, est stable pendant plusieurs jours.

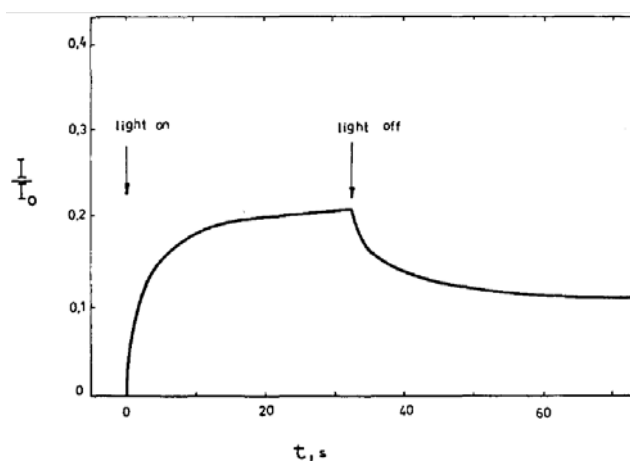


Figure 48 : Biréfringence photo-induite dans un film Methyl Orange/PVA (réf. Todorov *et al.*).

Ce procédé, qui ne porte pas encore le nom de « all-optical poling » (où l'utilisation de deux lasers à ω et 2ω permet d'induire une biréfringence dans des matériaux photosensibles polarisables), a par la suite été intensivement étudié dans le domaine des matériaux photosensibles.

D. Brown *et. al.* ont étudié plus en détail ce phénomène avec des polymères de type PMMA cette fois-ci non plus dopés mais avec des motifs azobenzènes dérivés du DR1 qui sont directement greffés par liaisons covalentes au PMMA. Les résultats obtenus montrent clairement qu'ils sont plus efficaces que les matériaux dopés (voir graphique, matériaux dopés dénommé P(DR1A-blend-PMMA)).

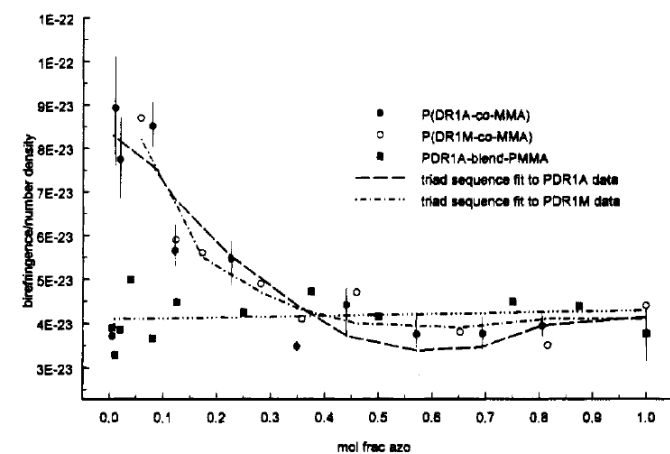


Figure 49 : Biréfringence photoinduite en fonction de la fraction molaire en azobenzène dans des polymères de type PMMA (réf. Todorov *et. al.*).

En outre, les auteurs ont aussi montré qu'au delà d'une fraction molaire supérieure à 30% en azobenzène le système devenait moins efficace, ce qui semble principalement dû à la perte de mobilité des azobenzènes au sein du matériau.

A deux photons

A partir du milieu des années 1990 et suite au développement important de l'optique non-linéaire, certains groupes de recherche s'intéressent au potentiel de conjuguer propriétés ONL et biréfringence induite à deux photons.

S. Kowata *et. al.* ont utilisé le DR1 sous forme de dopant dans une matrice polymère (10% dans du PMMA)⁶¹. Ce matériau a montré qu'il possédait d'excellentes propriétés de biréfringence comme nous l'avons déjà relaté précédemment. S. Kowata *et. al.* s'intéressent à la biréfringence induite à deux photons.

L'irradiation à deux photons de ce type de matériau provoque l'isomérisation de l'azobenzène (comme il a été dit précédemment, le DR1 est actif en absorption à deux photons avec une section efficace $\delta_{980} = 110$ GM). Cette isomérisation s'accompagne d'une réorganisation du matériau formant un réseau structuré aligné sur la polarisation du rayon lumineux utilisé. Cette réorganisation entraîne une variation de l'indice de réfraction du matériau ainsi que l'apparition de propriétés de Génération de Seconde Harmonique (SHG). En effet, la SHG qui est un phénomène d'optique non linéaire de second ordre est présent dans les matériaux polarisés. Le film initialement amorphe ayant un moment dipolaire moyen nul, devient polarisé après irradiation. C'est cette transformation qui confère des propriétés SHG. Les auteurs ont utilisé un laser polarisé à 775 nm en régime femto-seconde à une puissance de 960 mW. La forte puissance du laser utilisé provoque aussi le blanchiment du matériau par photo-dégradation rendant impossible la réversibilité du processus.

Il est ensuite possible de détecter les zones irradiées (ordonnées) par irradiation à l'aide d'un laser polarisé. La lecture s'effectue ensuite à 632.8 nm.

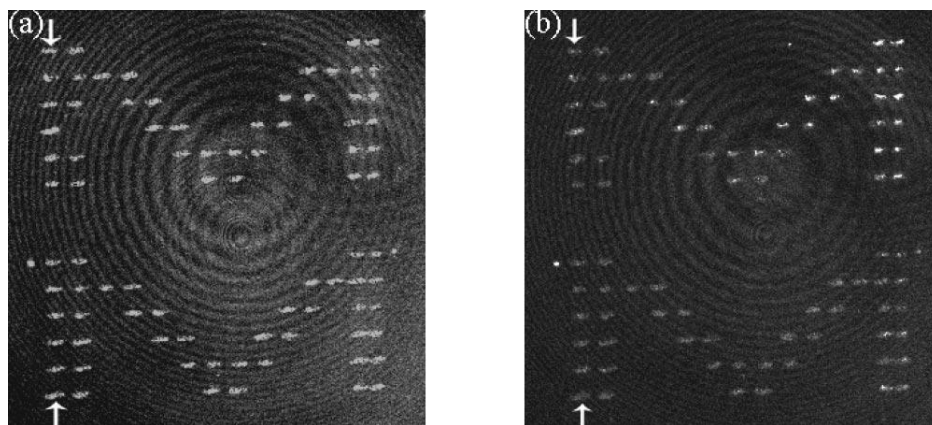


Figure 50 : Images enregistrées par microscopie confocale. La polarisation du laser de lecture étant parallèle a) ou perpendiculaire b) au laser d'écriture.

On peut remarquer qu'un contraste plus élevé est obtenu avec une polarisation de la lumière d'écriture et de lecture parallèle plutôt que perpendiculaire. Cette technologie peut être utilisée pour le stockage holographique qui permet d'encoder plusieurs informations au même endroit de la matrice en faisant varier l'angle de polarisation du laser en écriture et en lecture. Les auteurs ne précisent pas le temps d'irradiation permettant d'obtenir un bit encodé mais précisent tout de même le temps nécessaire pour obtenir un maximum en anisotropie.

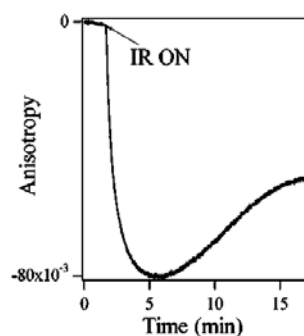


Figure 51 : Anisotropie du DR1 dans PMMA.

De l'ordre de la minute, le temps nécessaire à l'écriture paraît relativement long. L'utilisation d'un composé possédant une section efficace à deux photons plus élevée pourrait réduire grandement le temps d'irradiation nécessaire à l'encodage de l'information.

En 2009 le groupe de M. Gu publia une étude dans laquelle les auteurs se proposent d'utiliser le DR1 pour ses propriétés de biréfringence, couplé à des nanoparticules Cadmium-Sulfure (CdS) pour leurs sections efficaces à deux photons très élevées⁶². En effet de l'ordre de 10^4 GM, les sections efficaces des nanoparticules sont de deux à trois ordres de grandeur plus grande que celles des azobenzènes précédemment utilisés (DR1, methyl orange...).

La taille des nano-particules de CdS a été sélectionnée pour obtenir un recouvrement spectral important entre l'émission des CdS et l'absorption du DR1 permettant de favoriser le transfert d'énergie de type Förster. Les deux composés sont ensuite insérés dans une matrice polystyrène dans des proportions appropriées pour obtenir une distance moyenne DR1-CdS d'environ 2 nm maximisant le transfert d'énergie.

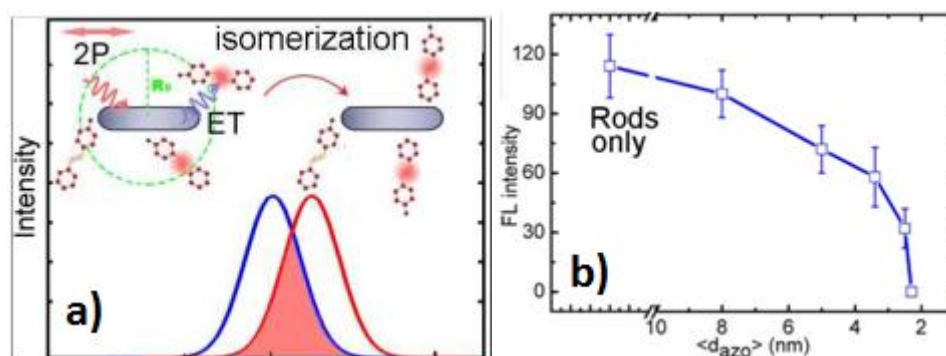


Figure 52 : a) Illustration du recouvrement spectral entre l'émission des nanoparticules et l'absorption des azobenzènes et schéma de principe de l'orientation photo-induite des molécules d'azobenzène par transfert d'énergie ; b) Influence de la distance moyenne en solution entre une molécule d'azobenzène et une nanoparticule de CdS sur la luminescence de ces dernières (M. Gu *et. al.*).

Les différences notables avec l'exemple précédent permettent d'obtenir un matériau beaucoup plus sensible. Le temps nécessaire d'irradiation pour obtenir un maximum d'anisotropie est ici inférieur à une minute tandis que l'intensité du laser a été réduite d'un facteur 20 (30 mW contre 960 mW pour l'exemple précédent). Cette diminution de la puissance du laser évite la dégradation du chromophore.

Cependant, comme pour l'exemple précédent, il s'agit là d'un processus irréversible. En effet, le matériau amorphe initialement se structure lors du processus d'isomérisation induit à deux photons. Il n'est donc pas possible de revenir à l'état initial sans dissoudre et reformer le film.

PHOTO-MODULATION DU SIGNAL SHG

Les matériaux amorphes composés de dipôles ont un signal SHG nul ou très faible. Cela est dû au fait que le moment dipolaire global du matériau est nul.

La mesure du coefficient d'hyperpolarisabilité β peut être obtenue, par technique EFISH (pour Electric Field Induced Second Harmonic generation) qui consiste à appliquer un champ électrique à une cuve contenant le chromophore étudié dans un solvant organique avec une constante diélectrique faible (afin d'éviter une surestimation de la valeur de β), le champ électrique permet d'orienter les chromophores. La cuve est ensuite irradiée et l'intensité du signal SHG est mesurée.

Sans champ électrique le signal SHG est nul. Il est donc capital d'orienter les azobenzènes du matériau soit par voie électrique soit par voie optique.

Les travaux de F. Charra *et. al.* ont montré que la technique « all-optical poling », littéralement orientation tout-optique, consiste à orienter tous les chromophores d'un film dans la même direction sous l'effet d'une irradiation de lumière polarisée. Cette technique permet d'obtenir une réponse forte en optique non-linéaire de second ordre pour les matériaux « push-pull » (possédant un fort moment dipolaire)⁶³. Il s'agit d'aligner toutes les molécules d'un matériau dans la même direction en lui appliquant un champ électromagnétique puissant. Cette technique n'a pas seulement été utilisée pour la mesure d'un signal SHG, il est aussi possible de l'utiliser pour des applications en stockage optique de données.

G. Xu *et. al.* ont été les premiers à montrer le potentiel en stockage optique de données des films PPMA dopés avec un azobenzène utilisant la technique « all-optical poling »⁶⁴. Cette technique a l'avantage de ne pas être destructive permettant l'effaçage puis la réécriture de l'information.

L'irradiation simultanée du film par de la lumière polarisée à 1064 nm (ω) et de la lumière non polarisée à 532 nm (2ω) induit un signal SHG (1), après irradiation le signal SHG diminue jusqu'à sa stabilisation

(2). L'irradiation à 532 nm (2ω) efface le signal (3). Le procédé (1) peut être répété conduisant à un signal SHG recouvert aussi intense qu'à la première écriture (4).

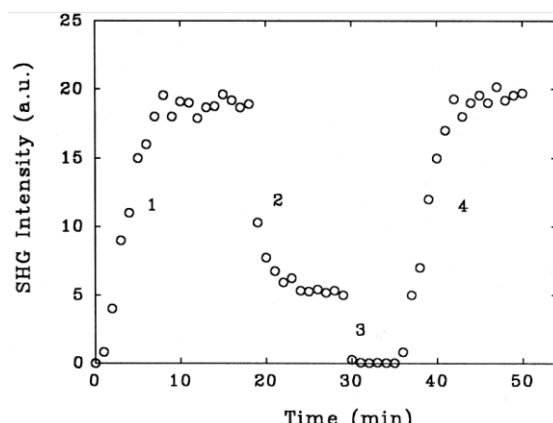


Figure 53 : Etapes d'écriture-effaçage-réécriture.

Z. Sekkat *et. al.* ont étudié la réponse en génération de seconde harmonique (SHG) de films DR1-PMMA⁶⁵. L'orientation des chromophores de ces films sous champ électrique appelé « corona poling » permet de maximiser la réponse SHG. Il s'agit d'imposer un champ électrique intense (environ 5 kV) tout en se rapprochant de la température de transition vitreuse du matériau facilitant ainsi la mobilité des dipôles, ceci a pour effet d'orienter tous les dipôles dans l'axe du champ électrique. Les auteurs furent les premiers à montrer que la photo-isomérisation de ces films provoquait la désorientation des chromophores entraînant une chute du signal SHG. Ils montrent une différence de comportement entre les films dopés et les films greffés.

Le premier, film PMMA dopé à 10% w/w avec du DR1 montre une perte du signal SHG qui est en partie réversible, après la première irradiation à 1064 nm, le système se stabilise et on obtient un système à deux états haut-bas totalement réversible.

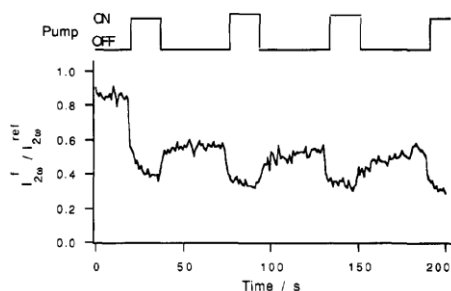


Figure 54 : Influence de la photo-isomérisation sur le signal SHG du film dopé DR1-PMMA.

Le second, film où le DR1 est greffé de façon covalente au PMMA avec un pourcentage en DR1 équivalent au premier film (10%). Ce polymère a un comportement totalement différent du précédent. En effet, la photo-isomérisation produit dans ce cas là une perte totale et irréversible du signal SHG. Toutefois, il ne s'agit pas là d'une dégradation du chromophore. Les auteurs expliquent cette différence par une plus grande mobilité des chromophores dans le polymère greffé. Il est possible de retrouver le signal SHG fort en effectuant à nouveau un corona poling.

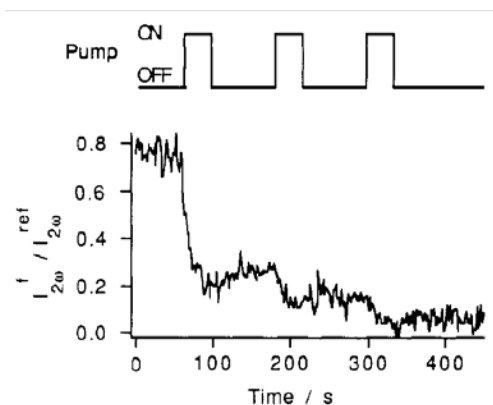


Figure 55 : Influence de la photo-isomérisation sur le signal SHG du film greffé DR1-PMMA.

Plus d'une décennie plus tard, K. D. Dorkenoo *et. al.* développèrent une méthode d'écriture-lecture utilisant une matrice PMMA où le DR1 est directement greffé sur la chaîne à hauteur de 10%⁶⁶. Le film est ensuite orienté par corona poling. Cette technique a l'avantage de préserver l'intensité du signal SHG pendant plusieurs jours voire plusieurs mois. L'échantillon dans son volume entier présente une réponse forte en SHG. L'irradiation du film dans une zone où l'azobenzène absorbe à deux photons (typiquement entre 850 et 1000 nm pour les azobenzène de type psB) provoque la désorientation des molécules dans un espace confiné au voxel du laser. La zone irradiée perd la quasi-totalité du signal SHG, il s'agit donc manifestement d'un système OFF-ON où un signal faible correspond à la présence d'information stockée. Les auteurs ont aussi montré que l'intensité du signal SHG est proportionnelle à l'intensité du rayon incident permettant de créer des systèmes avec une multitude d'état. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication utilisant avantageusement ce phénomène pour stocker de l'information en nuance de gris, décuplant ainsi la capacité de stockage⁶⁷.

Les travaux de thèse que j'ai réalisés s'inscrivent dans cette lignée avec pour objectif de coupler absorption bi-photonique et photochromisme afin de moduler la réponse SHG.

CONCLUSION

Comme nous avons pu le voir dans ce chapitre, un travail intense de recherche a permis de développer une ingénierie moléculaire très poussée aboutissant à des composés organiques ou organométalliques extrêmement sensibles en absorption à deux photons. Pour le cas particulier des complexes métalliques, il est important de favoriser une forte contribution ILCT pour obtenir des sections efficaces à deux photons élevées. Les systèmes associant des ligands de structure D- π -A-A- π -D sont des candidats très favorables. Cependant, aucune étude portant sur des systèmes hétéroleptiques n'a été reportée.

En parallèle, une large variété de composés comprenant un motif azobenzène a été étudiée pour leurs propriétés en photochromisme. En particulier, il a été montré qu'il existe de rares cas de complexes métalliques où un azobenzène étant inséré au sein de sa structure, peut induire l'isomérisation trans \rightarrow cis par photosensibilisation de la transition MLCT. Toutefois, ces études portent sur des azobenzènes dont le caractère « push-pull » est peu prononcé : notre objectif sera de développer de tels systèmes et de tenter d'en tirer des enseignements en terme d'adaptation au photochromisme.

Enfin, des matériaux fonctionnels comprenant des motifs azobenzènes pouvaient être utilisés avec succès en stockage optique de données et en particulier des systèmes où l'isomérisation trans \rightarrow cis de l'azobenzène est induite par une irradiation à deux photons permettant de créer des systèmes pour le stockage optique de données en trois dimensions. Ces matériaux n'impliquent pas des molécules où les deux fonctions sont combinées au travers d'une ingénierie permettant d'ajuster ces deux propriétés de façon distincte. Ce sera un de nos objectifs.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Campagna, S.; Puntoriero, F.; Nastasi, F.; Bergamini, G.; Balzani, V., Photochemistry and photophysics of coordination compounds: ruthenium. In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*, Springer: **2007**; pp 117-214.
2. (a) Denti, G.; Campagna, S.; Sabatino, L.; Serroni, S.; Ciano, M.; Balzani, V., Luminescent and redox-reactive building blocks for the design of photochemical molecular devices: mono-, di-, tri-, and tetranuclear ruthenium (II) polypyridine complexes. *Inorganic chemistry* **1990**, *29* (23), 4750-4758; (b) Lin, F.; Peng, H.-Y.; Chen, J.-X.; Chik, D. T.; Cai, Z.; Wong, K. M.; Yam, V. W.; Wong, H. N., Synthesis and Photophysical Studies of Chiral Helical Macrocyclic Scaffolds via Coordination-Driven Self-Assembly of 1, 8, 9, 16-Tetraethynyltetraphenylene. Formation of Monometallic Platinum (II) and Dimetallic Platinum (II)– Ruthenium (II) Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (46), 16383-16392; (c) Constable, E. C.; Handel, R. W.; Housecroft, C. E.; Farràn Morales, A.; Ventura, B.; Flamigni, L.; Barigelli, F., Metal-Directed Synthesis and Photophysical Studies of Trinuclear V-Shaped and Pentanuclear X-Shaped Ruthenium and Osmium Metallorods and Metallostars Based upon 4'-(3, 5-Dihydroxyphenyl)-2, 2': 6', 2''-terpyridine Divergent Units. *Chemistry-A European Journal* **2005**, *11* (13), 4024-4034.
3. McClenaghan, N. D.; Passalacqua, R.; Loiseau, F.; Campagna, S.; Verheyde, B.; Hameurlaine, A.; Dehaen, W., Ruthenium (II) dendrimers containing carbazole-based chromophores as branches. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (18), 5356-5365.
4. (a) Fry, N. L.; Mascharak, P. K., Photoactive ruthenium nitrosyls as NO donors: how to sensitize them toward visible light. *Accounts of chemical research* **2011**, *44* (4), 289-298; (b) Li, J.-Y.; Chen, C.-Y.; Chen, J.-G.; Tan, C.-J.; Lee, K.-M.; Wu, S.-J.; Tung, Y.-L.; Tsai, H.-H.; Ho, K.-C.; Wu, C.-G., Heteroleptic ruthenium antenna-dye for high-voltage dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20* (34), 7158-7164; (c) Yu, J.; Mathew, S.; Flavel, B. S.; Johnston, M. R.; Shapter, J. G., Ruthenium Porphyrin Functionalized Single-Walled Carbon Nanotube Arrays • A Step Toward Light Harvesting Antenna and Multibit Information Storage. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (27), 8788-8796.
5. (a) Lainé, P. P.; Loiseau, F.; Campagna, S.; Ciofini, I.; Adamo, C., Conformationally gated photoinduced processes within photosensitizer-acceptor dyads based on osmium (II) complexes with triarylpyridinio-functionalized terpyridyl ligands: Insights from theoretical analysis. *Inorganic chemistry* **2006**, *45* (14), 5538-5551; (b) Johansson, O.; Wolpher, H.; Borgström, M.; Hammarström, L.; Bergquist, J.; Sun, L.; Åkermar, B., Intramolecular charge separation in a hydrogen bonded tyrosine–ruthenium (II)–naphthalene diimide triad. *Chemical Communications* **2004**, (2), 194-195; (c) Iengo, E.; Pantoş, G. D.; Sanders, J. K.; Orlandi, M.; Chiorboli, C.; Fracasso, S.; Scandola, F., A fully self-assembled non-symmetric triad for photoinduced charge separation. *Chemical Science* **2011**, *2* (4), 676-685.
6. (a) Scarpantonio, L.; Tron, A.; Destribats, C.; Godard, P.; McClenaghan, N. D., Concatenation of reversible electronic energy transfer and photoinduced electron transfer to control a molecular piston. *Chemical Communications* **2012**, *48* (33), 3981-3983; (b) Vives, G.; Tour, J. M., Synthesis of a nanocar with organometallic wheels. *Tetrahedron Letters* **2009**, *50* (13), 1427-1430; (c) Bonnet, S.; Collin, J.-P., Ruthenium-based light-driven molecular machine prototypes: synthesis and properties. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37* (6), 1207-1217; (d) Akimov, A. V.; Nemukhin, A. V.; Moskovsky, A. A.; Kolomeisky, A. B.; Tour, J. M., Molecular Dynamics of Surface-Moving Thermally Driven Nanocars. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2008**, *4* (4), 652-656.
7. (a) Butcher, P. N.; Cotter, D., *The elements of nonlinear optics*. Cambridge University Press: **1991**; Vol. 9; (b) Loudon, R., *The quantum theory of light*. Oxford university press: 2000; (c) Boyd, R. W., *Nonlinear optics*. Academic press: **2003**.
8. (a) Heflin, J.; Wong, K.; Zamani-Khamiri, O.; Garito, A., Nonlinear optical properties of linear chains and electron-correlation effects. *Physical Review B* **1988**, *38* (2), 1573; (b) Dixit, S.; Guo, D.; Mazumdar, S., Essential-states mechanism of optical nonlinearity in π -conjugated polymers. *Physical Review B* **1991**, *43* (8), 6781.

9. Kogej, T.; Beljonne, D.; Meyers, F.; Perry, J.; Marder, S.; Bredas, J., Mechanisms for enhancement of two-photon absorption in donor–acceptor conjugated chromophores. *Chemical physics letters* **1998**, 298 (1), 1-6.
10. (a) Mukherjee, N.; Mukherjee, A.; Reinhardt, B., Measurement of two-photon absorption cross sections of dye molecules doped in thin films of polymethylmethacrylate. *Applied Physics Letters* **1997**, 70 (12), 1524-1526; (b) Fleitz, P. A.; Brant, M. C.; Sutherland, R. L.; Strohkendl, F. P.; Larsen, R. J.; Dalton, L. R. In *Nonlinear measurements on AF-50*, Proc. SPIE, 1998; pp 91-97; (c) Swiatkiewicz, J.; Prasad, P.; Reinhardt, B., Probing two-photon excitation dynamics using ultrafast laser pulses. *Optics communications* **1998**, 157 (1), 135-138; (d) Drenser, K. A.; Larsen, R. J.; Strohkendl, F. P.; Dalton, L. R., Femtosecond, frequency-agile, phase-sensitive-detected, multi-wave-mixing nonlinear optical spectroscopy applied to π -electron photonic materials. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, 103 (14), 2290-2301; (e) Reinhardt, B. A.; Brott, L. L.; Clarson, S. J.; Dillard, A. G.; Bhatt, J. C.; Kannan, R.; Yuan, L.; He, G. S.; Prasad, P. N., Highly active two-photon dyes: design, synthesis, and characterization toward application. *Chemistry of Materials* **1998**, 10 (7), 1863-1874.
11. Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T.-H.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W., Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *Quantum Electronics, IEEE Journal of* **1990**, 26 (4), 760-769.
12. Kaiser, W.; Garrett, C. G. B., Two-Photon Excitation in $\text{CaF}_2: \text{Eu}^{2+}$. *Physical Review Letters* **1961**, 7 (6), 229-231.
13. Peticolas, W. L.; Goldsborough, J. P.; Rieckhoff, K., Double photon excitation in organic crystals. *Physical Review Letters* **1963**, 10 (2), 43-45.
14. Ehrlich, J.; Wu, X.; Lee, I.; Hu, Z.-Y.; Röckel, H.; Marder, S.; Perry, J., Two-photon absorption and broadband optical limiting with bis-donor stilbenes. *Optics letters* **1997**, 22 (24), 1843-1845.
15. (a) Pond, S. J.; Rumi, M.; Levin, M. D.; Parker, T. C.; Beljonne, D.; Day, M. W.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R.; Perry, J. W., One-and two-photon spectroscopy of donor-acceptor-donor distyrylbenzene derivatives: effect of cyano substitution and distortion from planarity. *The Journal of Physical Chemistry A* **2002**, 106 (47), 11470-11480; (b) Albota, M.; Beljonne, D.; Brédas, J.-L.; Ehrlich, J. E.; Fu, J.-Y.; Heikal, A. A.; Hess, S. E.; Kogej, T.; Levin, M. D.; Marder, S. R., Design of organic molecules with large two-photon absorption cross sections. *Science* **1998**, 281 (5383), 1653-1656.
16. Mongin, O.; Porrès, L.; Charlot, M.; Katan, C.; Blanchard-Desce, M., Synthesis, Fluorescence, and Two-Photon Absorption of a Series of Elongated Rodlike and Banana-Shaped Quadrupolar Fluorophores: A Comprehensive Study of Structure–Property Relationships. *Chemistry-a European Journal* **2007**, 13 (5), 1481-1498.
17. (a) He, G. S.; Yuan, L.; Cheng, N.; Bhawalkar, J. D.; Prasad, P. N.; Brott, L. L.; Clarson, S. J.; Reinhardt, B. A., Nonlinear optical properties of a new chromophore. *JOSA B* **1997**, 14 (5), 1079-1087; (b) Belfield, K. D.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Schafer, K. J.; Negres, R. A., New two-photon absorbing fluorene derivatives: Synthesis and nonlinear optical characterization. *Organic Letters* **1999**, 1 (10), 1575-1578; (c) Abbotto, A.; Beverina, L.; Bozio, R.; Bradamante, S.; Ferrante, C.; Pagani, G. A.; Signorini, R., Push-pull organic chromophores for frequency-upconverted lasing. *Advanced Materials* **2000**, 12 (24), 1963-1967; (d) Antonov, L.; Kamada, K.; Ohta, K.; Kamounah, F. S., A systematic femtosecond study on the two-photon absorbing D- π -A molecules- π -bridge nitrogen insertion and strength of the donor and acceptor groups. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, 5 (6), 1193-1197.
18. (a) Ventelon, L.; Blanchard-Desce, M.; Moreaux, L.; Mertz, J., New quadrupolar fluorophores with high two-photon excited fluorescence. *Chemical Communications* **1999**, (20), 2055-2056; (b) Frederiksen, P. K.; Jørgensen, M.; Ogilby, P. R., Two-Photon Photosensitized Production of Singlet Oxygen. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123 (6), 1215-1221; (c) Yang, W. J.; Kim, D. Y.; Jeong, M.-Y.; Kim, H. M.; Jeon, S.-J.; Cho, B. R., 2, 6-Bis (styryl) anthracene derivatives with large two-photon cross-sections. *Chemical Communications* **2003**, (20), 2618-2619.
19. Zyss, J.; Ledoux, I., Nonlinear optics in multipolar media: theory and experiments. *Chemical Reviews* **1994**, 94 (1), 77-105.

20. (a) Joshi, M. P.; Swiatkiewicz, J.; Xu, F.; Prasad, P. N.; Reinhardt, B.; Kannan, R., Energy transfer coupling of two-photon absorption and reverse saturable absorption for enhanced optical power limiting. *Optics letters* **1998**, *23* (22), 1742-1744; (b) Chung, S.-J.; Kim, K.-S.; Lin, T.-C.; He, G. S.; Swiatkiewicz, J.; Prasad, P. N., Cooperative Enhancement of Two-Photon Absorption in Multi-branched Structures. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103* (49), 10741-10745; (c) Cho, B. R.; Son, K. H.; Lee, S. H.; Song, Y.-S.; Lee, Y.-K.; Jeon, S.-J.; Choi, J. H.; Lee, H.; Cho, M., Two photon absorption properties of 1, 3, 5-tricyano-2, 4, 6-tris (styryl) benzene derivatives. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* (41), 10039-10045; (d) Beljonne, D.; Wenseleers, W.; Zojer, E.; Shuai, Z.; Vogel, H.; Pond, S. J.; Perry, J. W.; Marder, S. R.; Brédas, J.-L., Role of dimensionality on the two-photon absorption response of conjugated molecules: the case of octupolar compounds. *Advanced Functional Materials* **2002**, *12* (9), 631-641.
21. Brédas, J.; Meyers, F., Technology-Heresy in the World of Organic Nonlinear Optics. *Nature* **1995**, *375* (6530), 362-363.
22. (a) Pond, S. J.; Tsutsumi, O.; Rumi, M.; Kwon, O.; Zojer, E.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R.; Perry, J. W., Metal-ion sensing fluorophores with large two-photon absorption cross sections: aza-crown ether substituted donor-acceptor-donor distyrylbenzenes. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (30), 9291-9306; (b) Geskin, V. M.; Lambert, C.; Brédas, J.-L., Origin of High Second- and Third-Order Nonlinear Optical Response in Ammonio/Borato Diphenylpolyene Zwitterions: the Remarkable Role of Polarized Aromatic Groups. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (50), 15651-15658.
23. Porrès, L.; Mongin, O.; Katan, C.; Charlot, M.; Pons, T.; Mertz, J.; Blanchard-Desce, M., Enhanced two-photon absorption with novel octupolar propeller-shaped fluorophores derived from triphenylamine. *Organic Letters* **2004**, *6* (1), 47-50.
24. Yoo, J.; Yang, S. K.; Jeong, M.-Y.; Ahn, H. C.; Jeon, S.-J.; Cho, B. R., Bis-1, 4-(p-diarylaminostyryl)-2, 5-dicyanobenzene derivatives with large two-photon absorption cross-sections. *Organic Letters* **2003**, *5* (5), 645-648.
25. Kannan, R.; He, G. S.; Lin, T.-C.; Prasad, P. N.; Vaia, R. A.; Tan, L.-S., Toward highly active two-photon absorbing liquids. Synthesis and characterization of 1, 3, 5-triazine-based octupolar molecules. *Chemistry of Materials* **2004**, *16* (1), 185-194.
26. Oliva, M. M.; Juárez, R.; Ramos, M.; Segura, J. L.; Cleuvenbergen, S. v.; Clays, K.; Goodson, T.; Navarrete, J. T. L.; Casado, J., Linear and Nonlinear Optical Properties of Ramified Hexaazatriphenylenes: Charge Transfer Contributions to the Octupolar Response. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *117* (1), 626-632.
27. Savel, P.; Akdas-Kilig, H.; Malval, J.-P.; Spangenberg, A.; Roisnel, T.; Fillaut, J.-L., Metal-induced dimensionality tuning in a series of bipyrimidine-based ligands: a tool to enhance two-photon absorption. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**.
28. (a) Drobizhev, M.; Karotki, A.; Dzenis, Y.; Kruk, M.; Rebane, A.; Suo, Z.; Spangler, C. W. In *Cooperative enhancement of two- and three-photon absorption in dendrimers and their underlying coherent domain structure*, 2003; pp 38-47; (b) Drobizhev, M.; Karotki, A.; Dzenis, Y.; Rebane, A.; Suo, Z.; Spangler, C. W., Strong cooperative enhancement of two-photon absorption in dendrimers. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (31), 7540-7543.
29. Mongin, O.; Krishna, T. R.; Werts, M. H.; Caminade, A.-M.; Majoral, J.-P.; Blanchard-Desce, M., A modular approach to two-photon absorbing organic nanodots: brilliant dendrimers as an alternative to semiconductor quantum dots? *Chemical Communications* **2006**, (8), 915-917.
30. Krishna, T. R.; Parent, M.; Werts, M. H. V.; Moreaux, L.; Gmouh, S.; Charpak, S.; Caminade, A.-M.; Majoral, J.-P.; Blanchard-Desce, M., Water-Soluble Dendrimeric Two-Photon Tracers for In Vivo Imaging. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (28), 4645-4648.
31. (a) Di Bella, S.; Fragala, I.; Ledoux, I.; Marks, T. J., Role of Metal Electronic Properties in Tuning the Second-Order Nonlinear Optical Response of Coordination Complexes. A Combined Experimental and Theoretical Investigation of a Homologous Series of (N, N'-Disilylidene-1, 2-phenylenediaminato) M (II)(M=

- Co, Ni, Cu) Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (37), 9481-9485; (b) Zyss, J.; Dhenaut, C.; Chauvan, T.; Ledoux, I., Quadratic nonlinear susceptibility of octupolar chiral ions. *Chemical Physics Letters* **1993**, *206* (1-4), 409-414; (c) Dhenaut, C.; Ledoux, I.; Samuel, I. D.; Zyss, J.; Bourgault, M.; Le Bozec, H., Chiral metal complexes with large octupolar optical nonlinearities. *Nature* **1995**, *374* (6520), 339-342.
32. (a) Dy, J. T.; Maeda, R.; Nagatsuka, Y.; Ogawa, K.; Kamada, K.; Ohta, K.; Kobuke, Y., A photochromic porphyrin-perinaphthothioindigo conjugate and its two-photon absorption properties. *Chem. Commun.* **2007**, (48), 5170-5172; (b) Kawata, S.; Kawata, Y., Three-dimensional optical data storage using photochromic materials. *Chemical Reviews* **2000**, *100* (5), 1777-1788.
33. (a) Zhou, G.-J.; Wong, W.-Y., Organometallic acetylides of PtII, AuI and HgII as new generation optical power limiting materials. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (5), 2541-2566; (b) Fu, S.; Zhu, X.; Zhou, G.; Wong, W. Y.; Ye, C.; Wong, W. K.; Li, Z., Synthesis, Structures and Optical Power Limiting of Some Transition Metal and Lanthanide Monoporphyrinate Complexes Containing Electron-Rich Diphenylamino Substituents. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, *2007* (14), 2004-2013.
34. (a) Kim, J.; Yoon, H.-J.; Kim, S.; Wang, K.; Ishii, T.; Kim, Y.-R.; Jang, W.-D., Polymer-metal complex micelles for the combination of sustained drug releasing and photodynamic therapy. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (26), 4627-4631; (b) Bonnett, R., Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy. *Chemical Society Reviews* **1995**, *24* (1), 19-33.
35. Momotake, A.; Lindegger, N.; Niggli, E.; Barsotti, R. J.; Ellis-Davies, G. C., The nitrodibenzofuran chromophore: a new caging group for ultra-efficient photolysis in living cells. *Nature methods* **2005**, *3* (1), 35-40.
36. Morrison, I. D.; Denning, R. G.; Laidlaw, W. M.; Stammers, M. A., Measurement of first hyperpolarizabilities by hyper-Rayleigh scattering. *Review of Scientific Instruments* **1996**, *67* (4), 1445-1453.
37. Feuvrie, C.; Maury, O.; Le Bozec, H.; Ledoux, I.; Morrall, J. P.; Dalton, G. T.; Samoc, M.; Humphrey, M. G., Nonlinear optical and two-photon absorption properties of octupolar tris (bipyridyl) metal complexes. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111* (37), 8980-8985.
38. Zhang, X.-B.; Feng, J.-K.; Ren, A.-M., Theoretical Study of One-and Two-Photon Absorption Properties of Octupolar D 2 d and D 3 Bipyridyl Metal Complexes. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111* (7), 1328-1338.
39. (a) Coe, B. J.; Harris, J. A.; Brunschwig, B. S.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Garín, J.; Orduna, J., Three-Dimensional Nonlinear Optical Chromophores Based on Metal-to-Ligand Charge-Transfer from Ruthenium(II) or Iron(II) Centers. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (38), 13399-13410; (b) Coe, B. J.; Samoc, M.; Samoc, A.; Zhu, L.; Yi, Y.; Shuai, Z., Two-Photon Absorption Properties of Iron(II) and Ruthenium(II) Trischelate Complexes of 2,2':4,4'':4',4' ''-Quaterpyridinium Ligands. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *111* (3), 472-478; (c) Coe, B. J.; Fielden, J.; Foxon, S. P.; Brunschwig, B. S.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Samoc, A.; Samoc, M., Combining very large quadratic and cubic nonlinear optical responses in extended, tris-chelate metallochromophores with six π -conjugated pyridinium substituents. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (10), 3496-3513.
40. Girardot, C.; Lemerrier, G.; Mulatier, J.-C.; Chauvin, J.; Baldeck, P.; Andraud, C., Novel ruthenium (II) and zinc (II) complexes for two-photon absorption related applications. *Dalton Transactions* **2007**, (31), 3421-3426.
41. Boca, S. C.; Four, M.; Bonne, A.; Van Der Sanden, B.; Astilean, S.; Baldeck, P. L.; Lemerrier, G., An ethylene-glycol decorated ruthenium (II) complex for two-photon photodynamic therapy. *Chemical Communications* **2009**, (30), 4590-4592.
42. Dolmans, D. E.; Fukumura, D.; Jain, R. K., Photodynamic therapy for cancer. *Nature Reviews Cancer* **2003**, *3* (5), 380-387.

43. (a) Bhawalkar, J.; Kumar, N.; Zhao, C.-F.; Prasad, P., Two-photon photodynamic therapy. *Journal of clinical laser medicine & surgery* **1997**, *15* (5), 201-204; (b) Ji, Z.; Li, Y.; Pritchett, T. M.; Makarov, N. S.; Haley, J. E.; Li, Z.; Drobizhev, M.; Rebane, A.; Sun, W., One-Photon Photophysics and Two-Photon Absorption of 4-[9,9-Di(2-ethylhexyl)-7-diphenylaminofluoren-2-yl]-2,2':6',2''-terpyridine and Their Platinum Chloride Complexes. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17* (8), 2479-2491; (c) Starkey, J. R.; Rebane, A. K.; Drobizhev, M. A.; Meng, F.; Gong, A.; Elliott, A.; McInerney, K.; Spangler, C. W., New two-photon activated photodynamic therapy sensitizers induce xenograft tumor regressions after near-IR laser treatment through the body of the host mouse. *Clinical Cancer Research* **2008**, *14* (20), 6564-6573.
44. (a) Siewertsen, R.; Neumann, H.; Buchheim-Stehn, B.; Herges, R.; Näther, C.; Renth, F.; Temps, F., Highly Efficient Reversible Z-E Photoisomerization of a Bridged Azobenzene with Visible Light through Resolved S₁(nπ*) Absorption Bands. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (43), 15594-15595; (b) Siewertsen, R.; Schönborn, J. B.; Hartke, B.; Renth, F.; Temps, F., Superior Z→ E and E→ Z photoswitching dynamics of dihydrodibenzodiazocine, a bridged azobenzene, by S₁ (nπ*) excitation at λ= 387 and 490 nm. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (3), 1054-1063.
45. (a) Bahrenburg, J.; Rottger, K.; Siewertsen, R.; Renth, F.; Temps, F., Sequential photoisomerisation dynamics of the push-pull azobenzene Disperse Red 1. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2012**, *11* (7), 1210-1219; (b) Lednev, I.; Ye, T.-Q.; Matousek, P.; Towrie, M.; Foggi, P.; Neuwahl, F.; Umapathy, S.; Hester, R.; Moore, J. N., Femtosecond time-resolved UV-visible absorption spectroscopy of trans-azobenzene: dependence on excitation wavelength. *Chemical Physics Letters* **1998**, *290* (1), 68-74.
46. (a) Cusati, T.; Granucci, G.; Persico, M.; Spighi, G., Oscillator strength and polarization of the forbidden n→ π band of trans-azobenzene: A computational study. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 194312; (b) Chen, P.; Chieh, Y., Azobenzene and stilbene: a computational study. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2003**, *624* (1), 191-200.
47. Nesmeyanov AN, Perevalova EG, Nikitina TV (1961) Dokl Akad Nauk SSSR 138:118 ; Nesmeyanov AN, Sazonova VA, Romanenko VI (1961) Dokl Akad Nauk SSSR 157:992
48. Kurihara, M.; Matsuda, T.; Hirooka, A.; Yutaka, T.; Nishihara, H., Novel photoisomerization of azoferrocene with a low-energy MLCT band and significant change of the redox behavior between the cis-and trans-isomers. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122* (49), 12373-12374.
49. (a) Yam, V. W.-W.; Yang, Y.; Zhang, J.; Chu, B. W.-K.; Zhu, N., Synthesis, characterization, and photoisomerization studies of azo-and stilbene-containing surfactant rhenium (i) complexes. *Organometallics* **2001**, *20* (23), 4911-4918; (b) Whitten, D. G.; Zarnegar, P. P., Photochemistry of ruthenium complexes. Ligand isomerization via orbitally different excited states. *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93* (15), 3776-3777; (c) Zarnegar, P. P.; Bock, C. R.; Whitten, D. G., Photoreactions of transition metal complexes. Ligand reactivity as a probe for excited-state characterization. *Journal of the American Chemical Society* **1973**, *95* (13), 4367-4372.
50. (a) Kurihara, M.; Hirooka, A.; Kume, S.; Sugimoto, M.; Nishihara, H., Redox-conjugated reversible isomerization of ferrocenylazobenzene with a single green light. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (30), 8800-8801; (b) Sakamoto, A.; Hirooka, A.; Namiki, K.; Kurihara, M.; Murata, M.; Sugimoto, M.; Nishihara, H., Photon-, electron-, and proton-induced isomerization behavior of ferrocenylazobenzenes. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44* (21), 7547-7558.
51. (a) Otsuki, J.; Kurihara, I.; Imai, A.; Hamada, Y.; Omokawa, N., 6,6''-Azobis(2,2'-bipyridine) and Its Dinuclear Ruthenium Complex: A Comparative Study with Positional Isomers. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2007**, *80* (5), 902-909; (b) Otsuki, J.; Sato, K.; Tsujino, M.; Okuda, N.; Araki, K.; Seno, M., Ruthenium Complexes Containing an Azobipyridine Ligand as Redox-Responsive Molecular Switches. *Chemistry Letters* **1996**, *25* (10), 847-848; (c) Otsuki, J.; Tsujino, M.; Iizaki, T.; Araki, K.; Seno, M.; Takatera, K.; Watanabe, T., Redox-Responsive Molecular Switch for Intramolecular Energy Transfer. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119* (33), 7895-7896; (d) Otsuki, J.; Omokawa, N.; Yoshida, K.; Yoshikawa, I.; Akasaka, T.; Suenobu, T.; Takido, T.; Araki, K.; Fukuzumi, S., Synthesis and structural, electrochemical, and optical properties of Ru (II) complexes with azobis (2, 2'-bipyridine) s. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42* (9), 3057-3066.

52. Watanabe, O.; Tsuchimori, M.; Okada, A.; Ito, H., Mode selective polymer channel waveguide defined by the photoinduced change in birefringence. *Applied Physics Letters* **1997**, *71* (6), 750-752.
53. Ishikawa, M.; Kawata, Y.; Egami, C.; Sugihara, O.; Okamoto, N.; Tsuchimori, M.; Watanabe, O., Reflection-type confocal readout for multilayered optical memory. *Optics letters* **1998**, *23* (22), 1781-1783.
54. Oudar, J. L.; Zyss, J., Structural dependence of nonlinear-optical properties of methyl-(2,4-dinitrophenyl)-aminopropanoate crystals. *Physical Review A* **1982**, *26* (4), 2016-2027.
55. (a) Delaire, J. A.; Nakatani, K., Linear and nonlinear optical properties of photochromic molecules and materials. *Chemical Reviews* **2000**, *100* (5), 1817-1846; (b) Marinotto, D.; Proutière, S.; Dragonetti, C.; Colombo, A.; Ferruti, P.; Pedron, D.; Ubaldi, M. C.; Pietralunga, S., Evidence for the applicability of a novel procedure (swelling–poling–deswelling) to produce a stable alignment of second order NLO-chromophores covalently attached to a cross-linked PMMA or polystyrene polymeric network. *Journal of non-crystalline solids* **2011**, *357* (10), 2075-2080.
56. Natansohn, A.; Rochon, P., Photoinduced motions in azo-containing polymers. *Chemical Reviews* **2002**, *102* (11), 4139-4176.
57. El-Khouly, M. E.; Chen, Y.; Zhuang, X.; Fukuzumi, S., Long-Lived Charge-Separated Configuration of a Push– Pull Archetype of Disperse Red 1 End-Capped Poly [9, 9-Bis (4-diphenylaminophenyl) fluorene]. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (18), 6370-6371.
58. Rochon, P.; Batalla, E.; Natansohn, A., Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films. *Applied Physics Letters* **1995**, *66* (2), 136-138.
59. Kakichashvili, S. D., Method for phase polarization recording of holograms. *Soviet Journal of Quantum Electronics* **1974**, *4* (6), 795.
60. (a) Todorov, T.; Nikolova, L.; Tomova, N., Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence. *Applied optics* **1984**, *23* (23), 4309-4312; (b) Todorov, T.; Nikolova, L.; Tomova, N., Polarization holography. 2: Polarization holographic gratings in photoanisotropic materials with and without intrinsic birefringence. *Applied optics* **1984**, *23* (24), 4588-4591; (c) Todorov, T.; Nikolova, L.; Stoyanova, K.; Tomova, N., Polarization holography. 3: Some applications of polarization holographic recording. *Applied optics* **1985**, *24* (6), 785-788.
61. Maeda, M.; Ishitobi, H.; Sekkat, Z.; Kawata, S., Polarization storage by nonlinear orientational hole burning in azo dye-containing polymer films. *Applied Physics Letters* **2004**, *85* (3), 351-353.
62. Li, X.; Chon, J. W.; Evans, R. A.; Gu, M., Quantum-rod dispersed photopolymers for multi-dimensional photonic applications. *Optics express* **2009**, *17* (4), 2954-2961.
63. Charra, F.; Kajzar, F.; Nunzi, J. M.; Raimond, P.; Idiart, E., Light-induced second-harmonic generation in azo-dyepolymers. *Optics letters* **1993**, *18* (12), 941-943.
64. Xu, G.; Yang, Q. G.; Si, J.; Liu, X.; Ye, P.; Li, Z.; Shen, Y., Application of all-optical poling in reversible optical storage in azopolymer films. *Optics communications* **1999**, *159* (1), 88-92.
65. Loucif-Saibi, R.; Nakatani, K.; Delaire, J.; Dumont, M.; Sekkat, Z., Photoisomerization and second harmonic generation in disperse red one-doped and-functionalized poly (methyl methacrylate) films. *Chemistry of Materials* **1993**, *5* (2), 229-236.
66. (a) Gindre, D.; Boeglin, A.; Fort, A.; Mager, L.; Dorkenoo, K. D., Rewritable optical data storage in azobenzene copolymers. *Opt. Express* **2006**, *14* (21), 9896-9901; (b) Sungur, E.; Carrara, D.; Taupier, G.; Fort, A.; Mager, L.; Barsella, A.; Dorkenoo, K., Forward and Backward Detectable Gray-Scale Data Storage System in Polymeric Material. *Advances in OptoElectronics* **2009**, *2009*.
67. Gindre, D.; Ka, I.; Boeglin, A.; Fort, A.; Dorkenoo, K. D., Image storage through gray-scale encoding of second harmonic signals in azo-dye copolymers. *Applied Physics Letters* **2007**, *90* (9), 094103-094103-3.

Chapitre II

**Complexes de ruthénium et absorption
à deux photons**

INTRODUCTION

Le développement de matériaux pour le stockage de données en trois dimensions nécessite la conception de systèmes combinant les qualités d'absorbeur multiphotonique et de photochromisme, l'idée étant qu'un absorbeur multiphotonique puisse induire le processus photochrome. Notre objectif est d'associer ces propriétés au sein de complexes de ruthénium tris-bipyridine comprenant à la fois un ligand avec une entité photochrome et des ligands présentant des propriétés en absorption à deux photons.

Nous avons synthétisé de nouveaux ligands de type 2,2'-bipyridine conçus pour favoriser un transfert de charge au travers d'un système π étendu de type donneur-accepteur dans l'idée d'obtenir des chromophores qui sont de bons absorbeurs à deux photons.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, un fort transfert de charge intramoléculaire (ICT) et un système π étendu le plus coplanaire possible sont nécessaires pour obtenir de fortes sections efficaces. Dans cet esprit, trois ligands ont été synthétisés portant un groupement diphenylamino, qui est l'un des meilleurs donneurs d'électrons et une 2,2'-bipyridine comme groupement attracteur qui nous permettra de complexer ces ligands aux métaux de transition et plus spécifiquement au ruthénium.

Le ligand **Bpy 1** est conçu sur la base d'un motif styryl qui sert de connecteur entre les groupements donneur et accepteur. Le ligand **Bpy 2** intègre un groupement fluorène en place du cycle benzénique de **Bpy 1**. Enfin, le ligand **Bpy 3** a une structure plus complexe puisqu'il présente une double extension du système π et associe un motif styryl et fluorenyl.

En faisant varier l'étendue du système π notamment par l'introduction d'un groupement fluorène, permettant d'augmenter sa taille et de rigidifier sa structure, nous espérons augmenter fortement les sections efficaces de ces ligands.

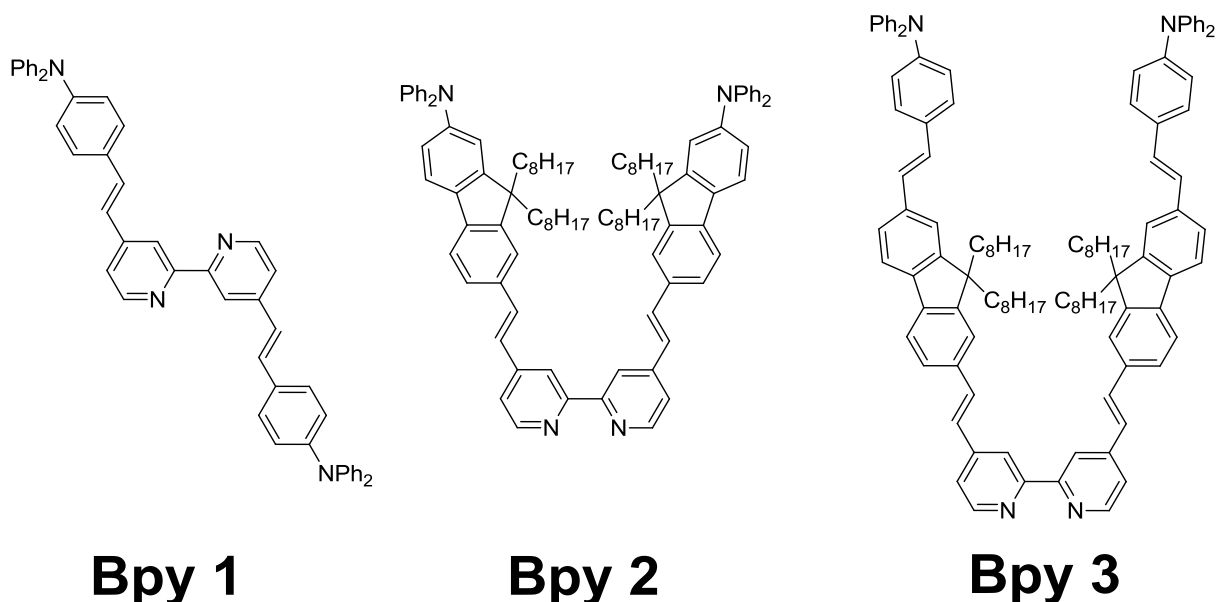


Figure S6 : Représentation des ligands synthétisés.

Nous avons ensuite synthétisé des complexes de ruthénium tris-bipyridine avec ces ligands. Une clé de ce projet est d'établir si des complexes hétéroleptiques $\text{Ru}(\text{bpy})_{3-x}(\text{Bpy } 1,2,3)_x^{2+}$ sont compétitifs en absorption multiphotonique et de comparer leur section efficace avec celle des complexes occupés correspondants $\text{Ru}(\text{Bpy } 1,2,3)_3^{2+}$.

Les systèmes que nous voulons synthétiser sont des systèmes hétéroléptiques comportant des ligands pour l'absorption à deux photons. Dans ce domaine, la littérature n'est que très peu documentée et a déjà été présentée dans le chapitre I.

Si les propriétés des complexes hétéroléptiques en absorption multiphotonique sont peu décrites, leurs synthèses sont en revanche abondamment renseignées. La possibilité de former des complexes hétéroléptiques avec différents type de ligands bipyridine a d'ailleurs été un argument de poids pour le choix d'utiliser le ruthénium dans cette thèse.

Plusieurs voies existent suivant le nombre de ligands différents que l'on souhaite introduire au sein du complexe. Une revue est consacrée entièrement aux différentes voies de synthèse des complexes homoléptiques ($[\text{Ru}(\text{L})_3]^{2+}$) ainsi que bis-hétéroléptiques ($[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{L}')^{2+}]$) et tris-hétéroléptiques ($[\text{Ru}(\text{L})(\text{L}')(\text{L}'')]^{2+}$)¹.

Nous avons synthétisé des séries de complexes de ruthénium comprenant 1, 2 ou 3 de ces ligands (voir figure 2). L'influence du nombre de ces ligands sur les propriétés ONL a été étudiée et sera discutée dans ce chapitre.

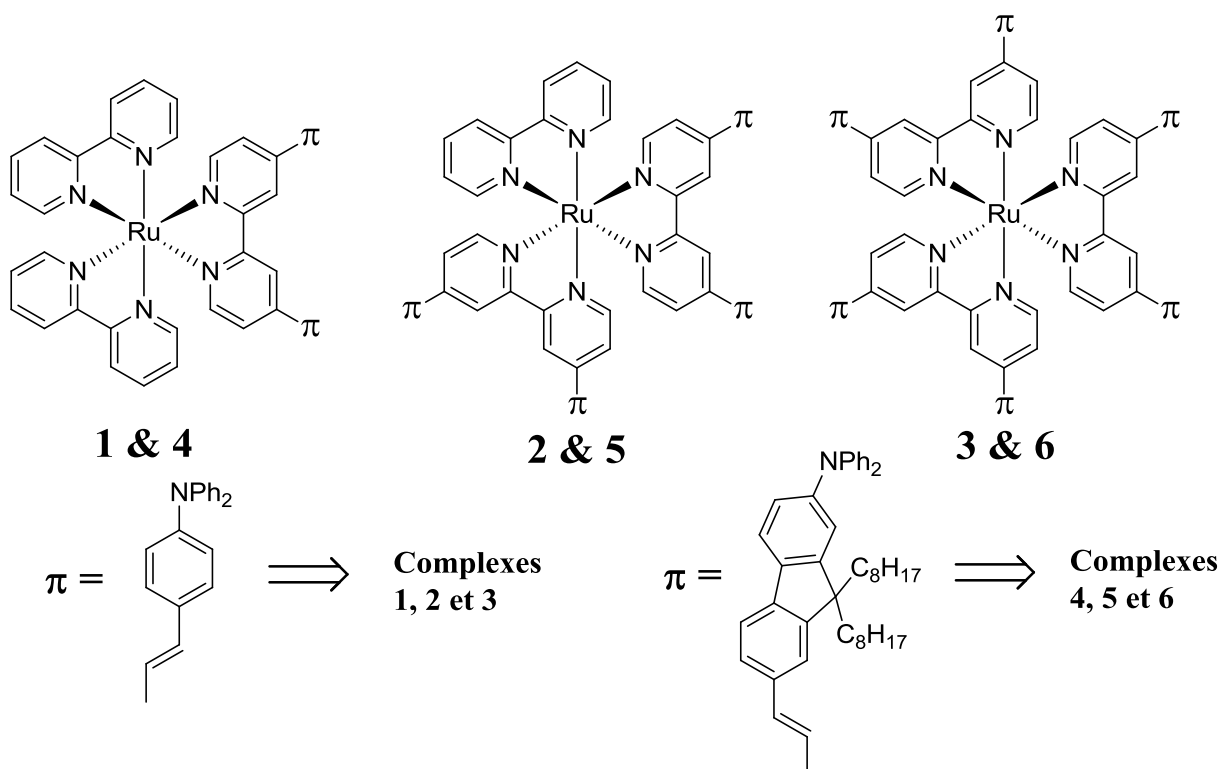


Figure 57 : Représentation des complexes synthétisés pour l'absorption multiphotonique.

SYNTHÈSE DES LIGANDS

Les trois ligands ayant une partie de leur structure moléculaire commune, il est intéressant de prévoir une base commune de synthèse. Chaque ligand possède une bipyridine comme groupement attracteur permettant sa complexation au ruthénium. Les systèmes π comprenant aussi le groupement donneur diphenylamino des trois ligands seront donc obtenus séparément puis couplés avec la bipyridine. Cette méthode permet de limiter le nombre d'étapes de synthèses.

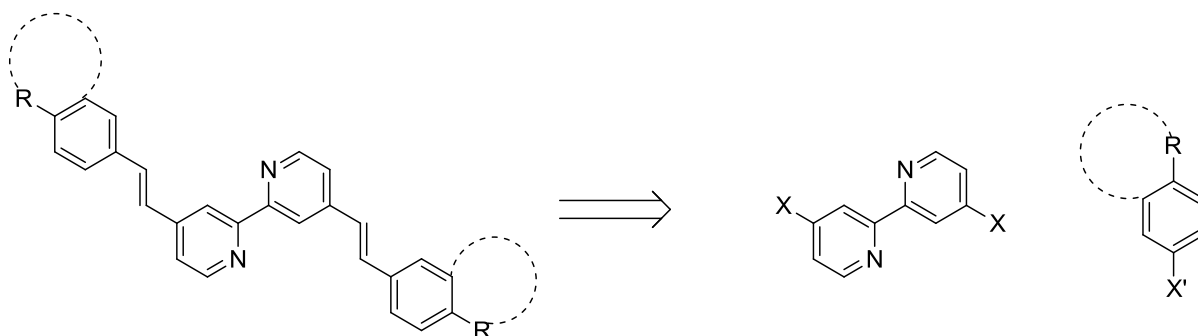


Figure 58 : Proposition de synthèse des ligands.

Nous avons utilisé la réaction de Wadsworth-Emmond entre un aldéhyde et un phosphonate. En effet, cette réaction permet de former des alcènes ayant une conformation uniquement de type *E*. Cette réaction est en outre très versatile et permet l'utilisation d'une large variété d'aldéhydes et de phosphonates. Dans notre cas il s'agit de faire réagir la 4,4'-diphosphonate-2,2'-bipyridine avec l'aldéhyde correspondant. La synthèse de la 4,4'-diphosphonate-2,2'-bipyridine a été initialement développée par C. Fraser *et. al.*² puis a été ensuite modifiée au sein de notre laboratoire.

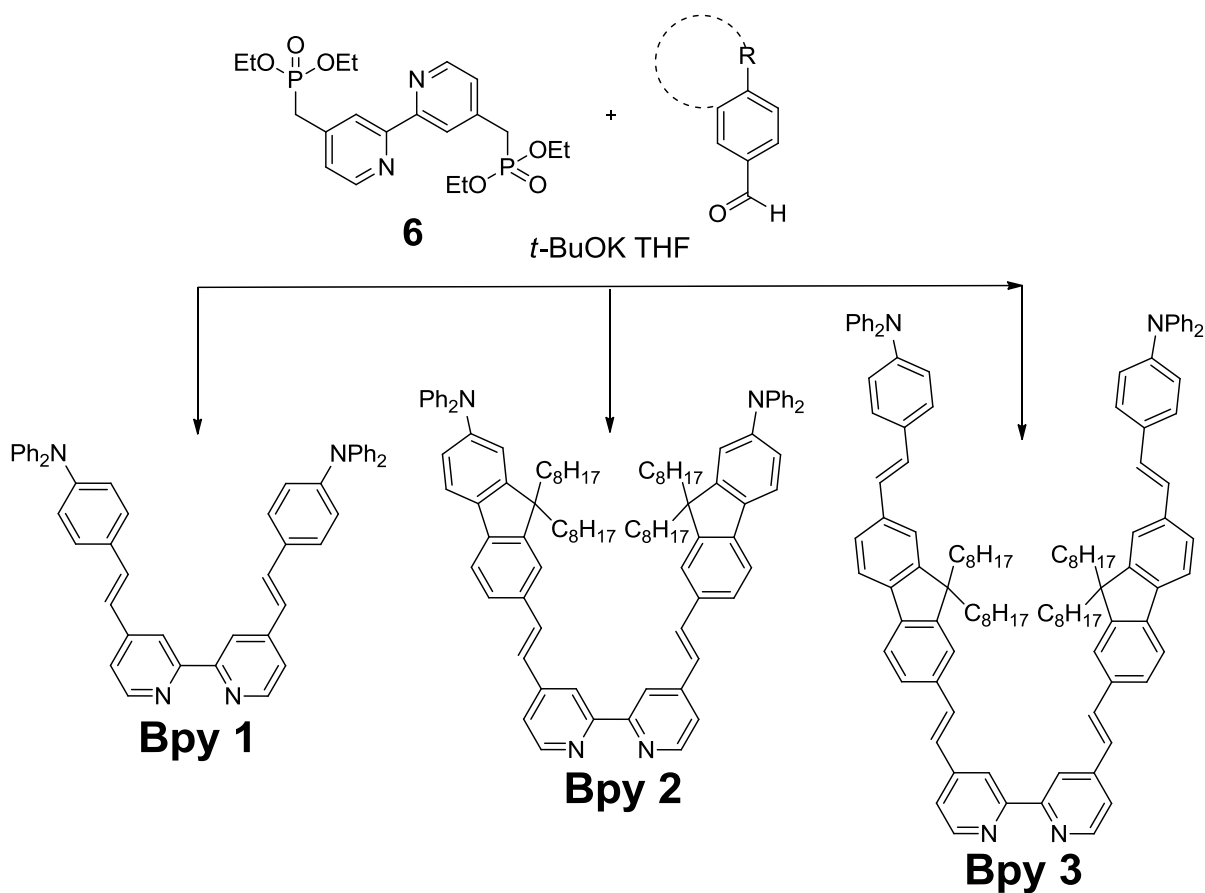


Figure 59 : Réaction de Wadsworth-Emmond entre la 4,4'-diphosphonate-2,2'-bipyridine et un aldéhyde.

SYNTHESE DE LA 4,4'-DIPHOSPHONATE-2,2'-BIPYRIDINE

La synthèse de la 4,4'-diphosphonate-2,2'-bipyridine **6** a été décrite par C. Fraser *et. al.* en 1997. Ce composé permet, par réaction de Wadsworth-Emmond, de synthétiser une large gamme de bipyridines styryl fonctionnalisées par différents types de groupements (donneurs ou accepteurs d'électrons). Nous avons utilisé une voie de synthèse modifiée par V. Aubert publiée dans sa thèse de doctorat de l'université de Rennes 1 en 2007. Le composé **4** est obtenu par réaction du LDA (Lithium Diisopropyle Amide) sur la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine. Le dianion ainsi formé est mis en réaction avec du chlorure de triméthylsilyl. Le composé **4** est obtenu avec un rendement quantitatif et peut ensuite réagir avec de l'hexachloroéthane en présence de fluorure de césium pour former la 4,4'-dichlorométhyl-2,2'-bipyridine (**5**). Enfin, la 4,4'-diphosphonate-2,2'-bipyridine est obtenue par action de la diéthylphosphite en présence d'hydrure de sodium dans le toluène. Le composé **6** est obtenu en trois étapes de synthèse avec un rendement global de 85%.

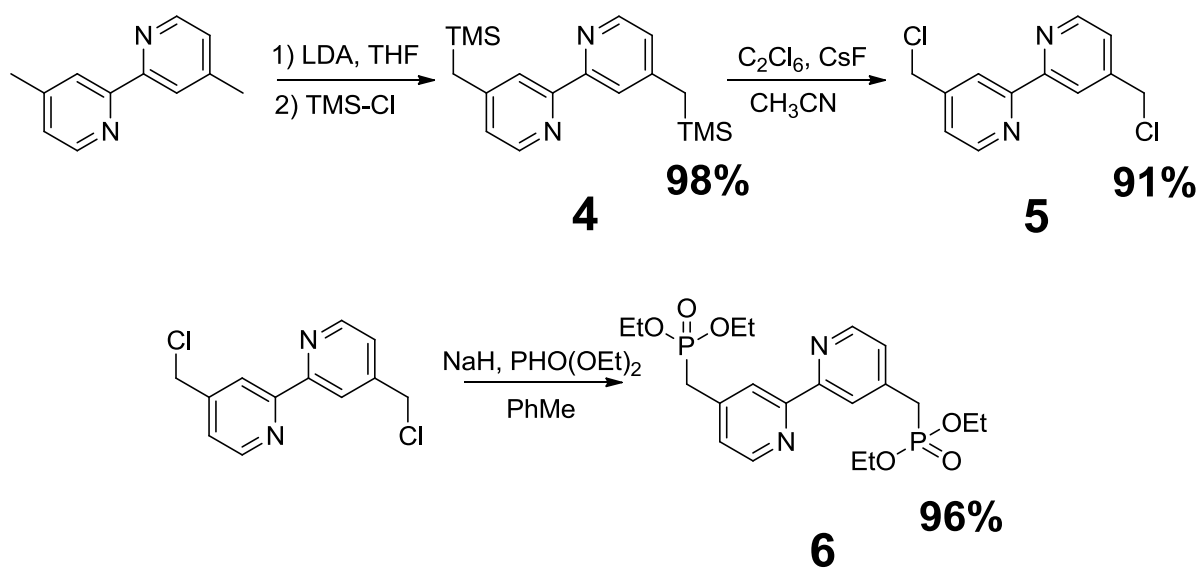


Figure 60 : Synthèse de la 4,4'-diphosphonate-2,2'-bipyridine **6**.

SYNTHESE DES ALDEHYDES

L'obtention des trois ligands nécessite la synthèse des trois aldéhydes correspondant qui seront ensuite mis en réaction avec la bipyridine **6**.

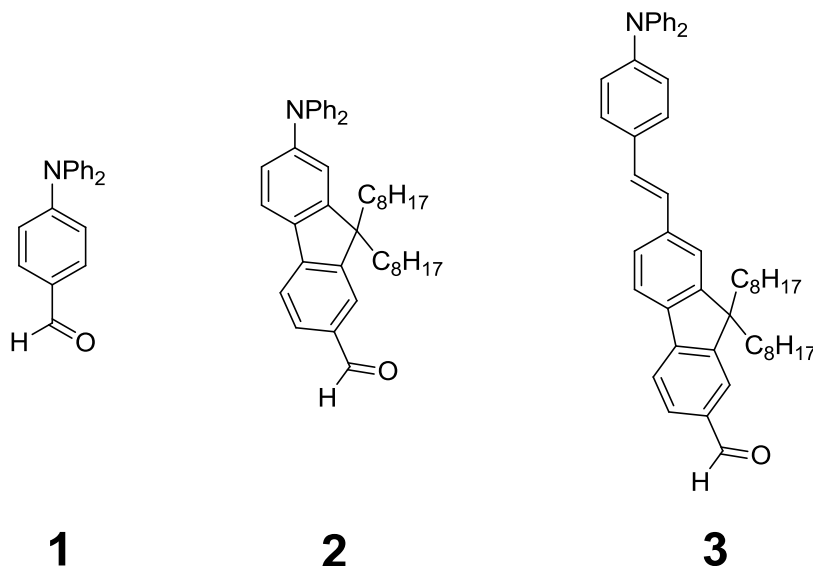


Figure 61 : Structure des aldéhydes précurseurs des ligands.

Synthèse de 1.

La 4-(diphenylamino)benzaldehyde (**1**) est obtenue à partir de la triphénylamine par réaction de Vilsmeier- Haack³.

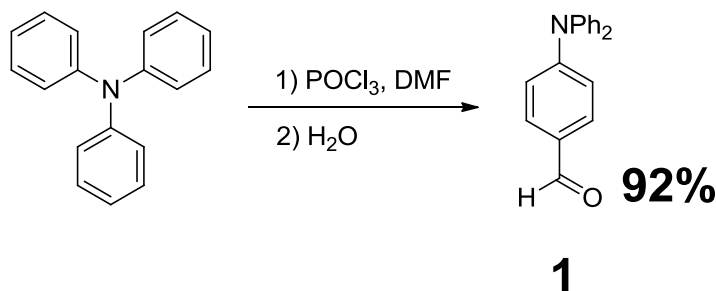
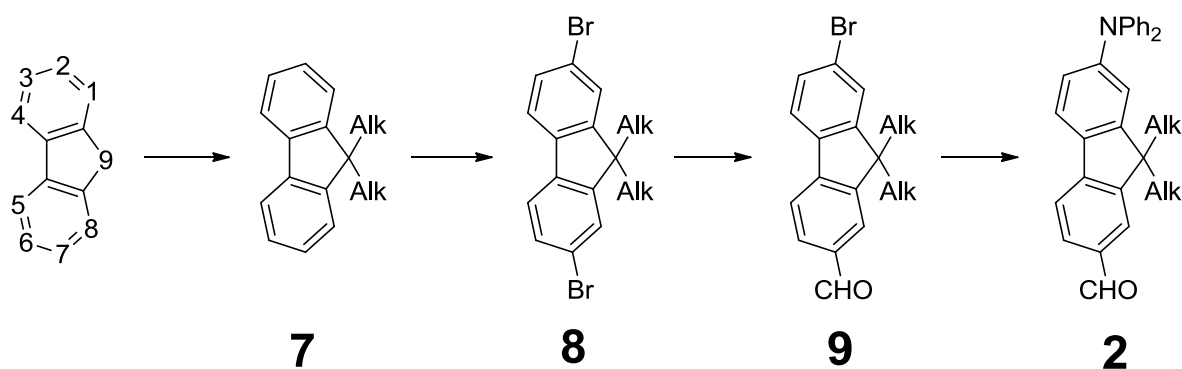


Figure 62 : Synthèse du composé 1.

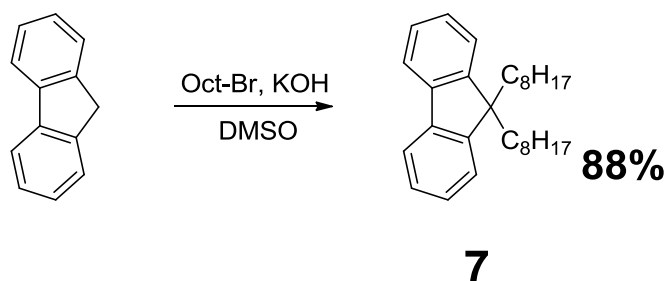
Synthèse de 2.

L'aldéhyde **2** est obtenu à partir du fluorène en quatre étapes. La première est l'alkylation de la position 9 du fluorène. Cette réaction permet d'augmenter la solubilité du composé dans les solvants organiques par l'introduction de groupements aliphatiques. Elle permet aussi de prévenir toute réaction parasite (déprotonation, oxydation) sur cette position relativement sensible aux conditions acides ($\text{pK}_a \approx 22$).

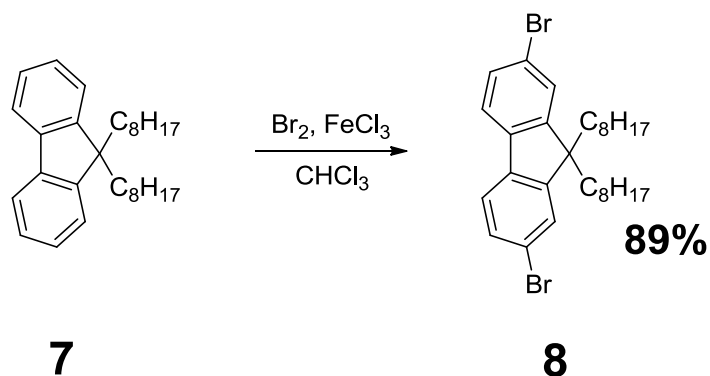
Ensuite, la dibromation suivante permet d'introduire des bromes en position 2 et 7 du fluorène. Par la suite, le fluorène peut être sélectivement fonctionnalisé, en deux étapes par un groupement aldéhyde et un groupement diphenylamine.

Figure 63 : Voie de synthèse empruntée pour l'obtention du fluorène-carboxaldéhyde **2**.

La première étape d'alkylation est réalisée dans le DMSO par action du 1-bromooctane en présence de KOH. La réaction est stoppée après disparition de la couleur violette due à la présence d'un anion en position 9. Après purification par chromatographie sur gel de silice, le 9,9-dialkyl-fluorène **7** est obtenu sous la forme d'une huile incolore avec un rendement de 88%.

Figure 64: Synthèse du composé **7**.

Le 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorène **8** est obtenu par dibromation du fluorène **7** en présence de Br_2 et catalysée par FeCl_3 . La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince et stoppée dès la disparition du produit de départ car la prolongation de la réaction conduit très rapidement à la formation du composé tribromé 2,4,7-substitué. Le mélange très majoritairement constitué du composé dibromé désiré contient néanmoins une certaine quantité de mono et de tribromofluorène. Le composé **8** est ensuite purifié par précipitation. Le mélange est dissous dans un minimum de dichlorométhane à -20°C et précipité dans l'éthanol froid. Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 89%.

Figure 65 : Synthèse du composé **8**.

L'étape suivante est particulièrement délicate puisqu'il s'agit de réaliser une mono-fonctionnalisation d'un dérivé halogéné. Elle a pu être cependant réalisée avec des rendements pouvant atteindre 75%. Un

échange halogène-lithium par action d'un équivalent de *n*-BuLi sur le 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorène **8** à -78 °C, puis l'addition de DMF, conduisent à la formation du 7-Bromo-9,9-dioctylfluorene-2-carbaldehyde **9**. Cette réaction a été adaptée d'une publication de C. Van Der Pol *et. al.*⁴

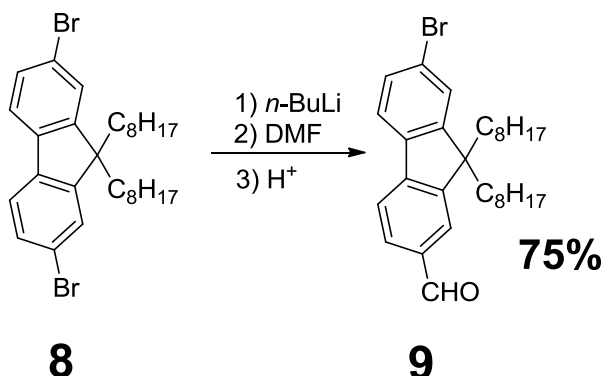


Figure 66 : Synthèse du composé **9**

Enfin, l'aldéhyde **2** est obtenu par catalyse au palladium par activation de la seconde liaison Aryl-Br du précurseur **8**, permettant le couplage entre le composé **9** et la diphenylamine en présence de carbonate de césium.

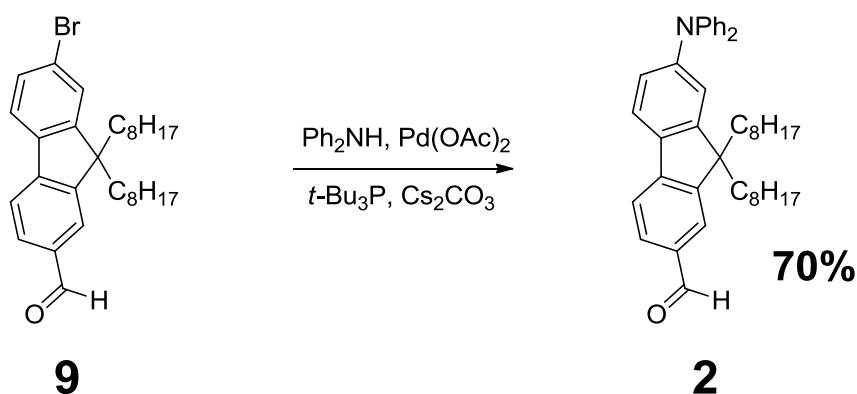
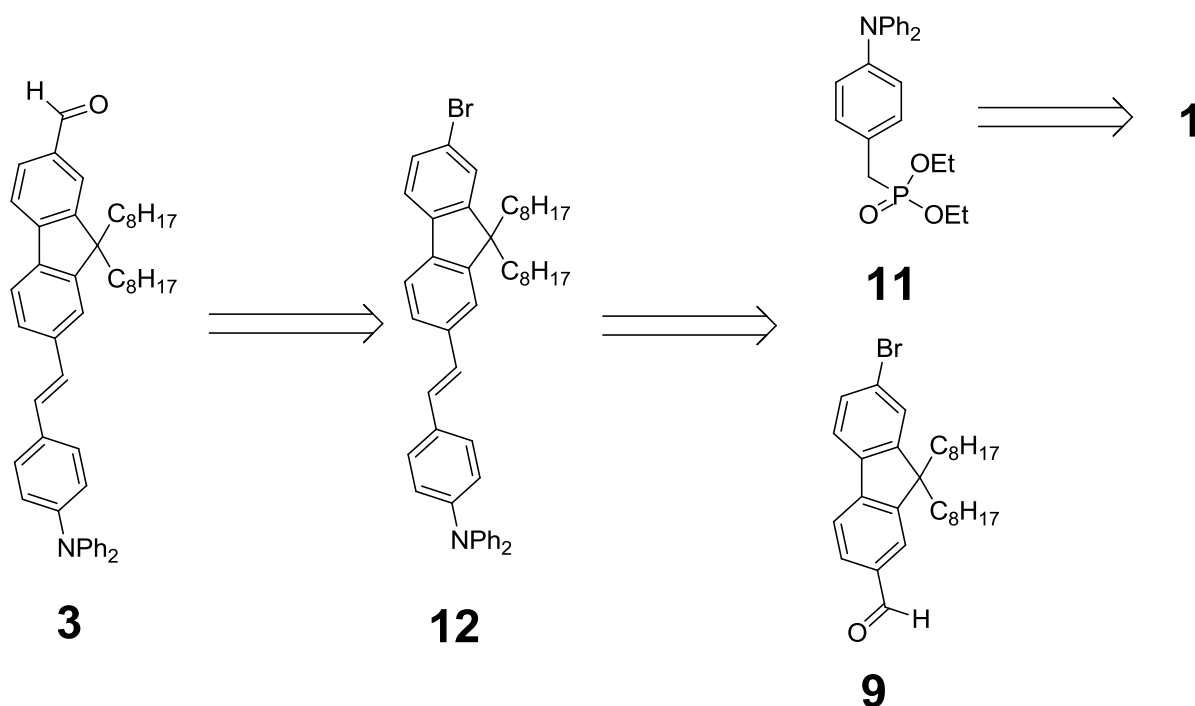


Figure 67 : Synthèse de l'aldéhyde **2**.

La synthèse de l'aldéhyde **2** a donc nécessité 4 étapes de synthèse à partir du fluorène et a été obtenue avec un rendement global de 41%.

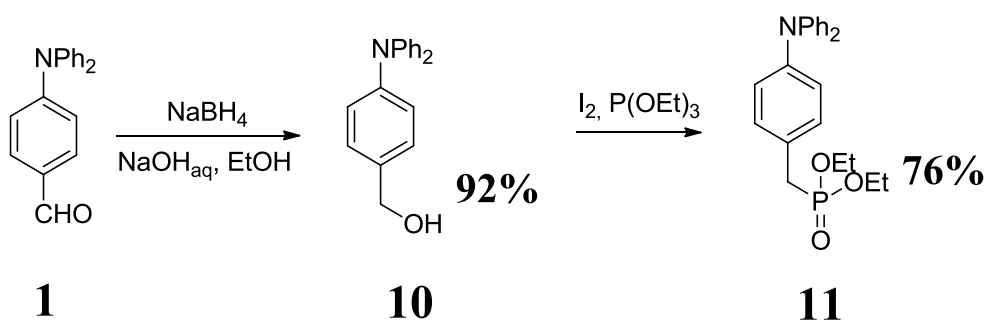
Synthèse de **3**.

L'aldéhyde **3** est un dérivé du composé **2** où un groupement vinyl est inséré entre la diphenylamine et le fluorène. Dans ce sens, il est possible d'utiliser certains intermédiaires de synthèse du composé **2** lors de la préparation de **3**.

Figure 68 : Schéma retrosynthétique de **3**.

L'aldéhyde **3** peut être obtenu à partir du dérivé bromé **12** via un organolithien. Le composé **12** peut lui-même être synthétisé par réaction de Wadsworth-Emmond entre le phosphonate **11** et l'aldéhyde **9**. Enfin le composé **11** est obtenu en 2 étapes à partir du 4-(diphenylamino)benzaldehyde **1**.

Le 4-(diphenylamino)phenyl)methanol **10** est synthétisé par action du borohydrure de sodium sur le 4-(diphenylamino)benzaldehyde **1**. Le phosphonate **11** est obtenu par action de la triéthylphosphite en présence d'une quantité catalytique de diiode.

Figure 69 : Synthèse du composé **11**.

Le phosphonate **11** est ensuite mis en réaction avec l'aldéhyde **9** en présence de *t*-BuOK dans le THF pour obtenir le dérivé bromé **12** sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de 57%.

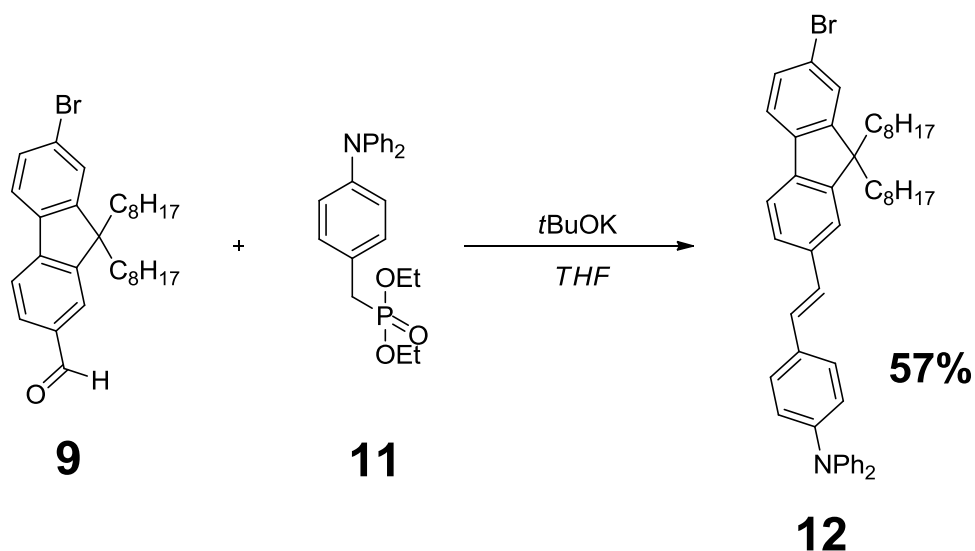


Figure 70 : Synthèse du composé 14.

Enfin, l'aldéhyde **12** est mis en réaction avec du $n\text{-BuLi}$ pour former un organolithien qui, après l'introduction dans le milieu réactionnel de quatre équivalents de DMF, donnera l'aldéhyde **3** avec un rendement de 25%.

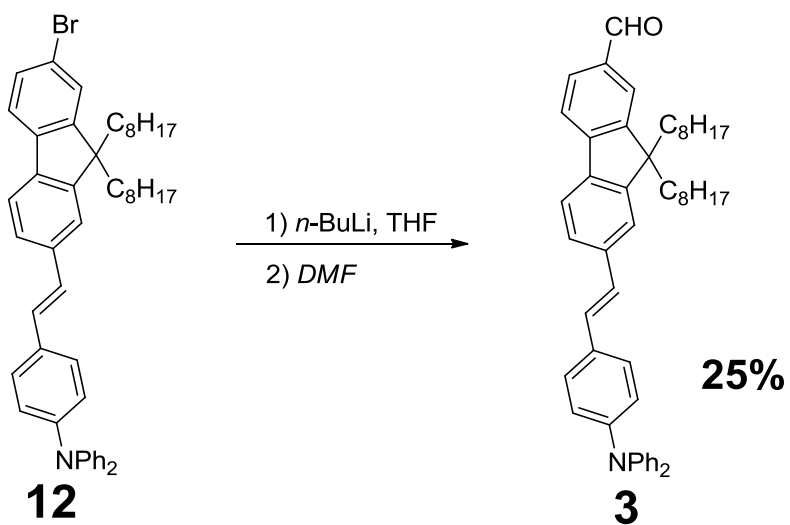


Figure 71 : Synthèse du composé 3.

L'aldéhyde **3** a été obtenu en 9 étapes avec un rendement total de 7,5%.

SYNTHESE DES LIGANDS

Les trois ligands **Bpy 1**, **Bpy 2** et **Bpy 3** sont finalement obtenus de façon analogue par réaction de Wadsworth-Emmond à partir des composés **1**, **2** et **3** et de la 4,4'-diphosphonate-2,2'-bipyridine dans le THF et en présence de 4 équivalents de *t*-BuOK.

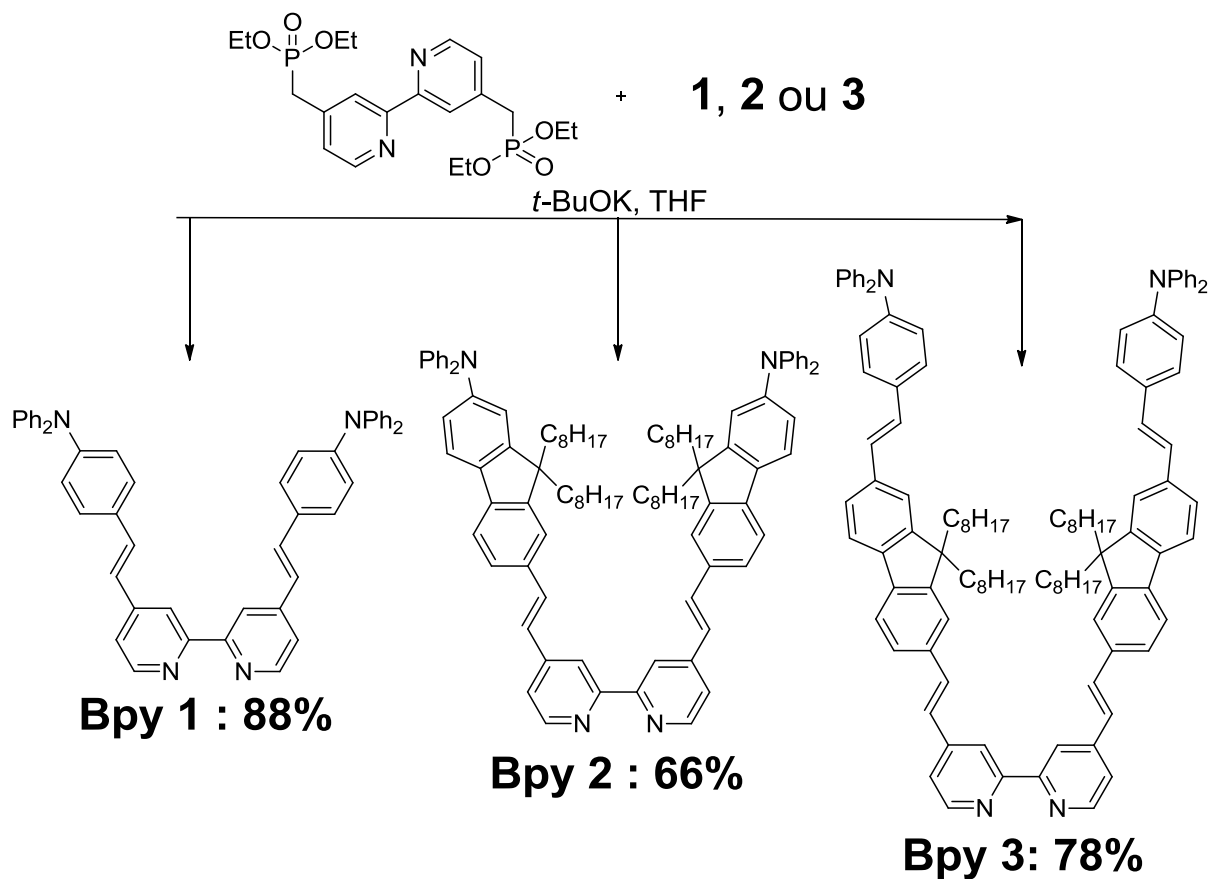
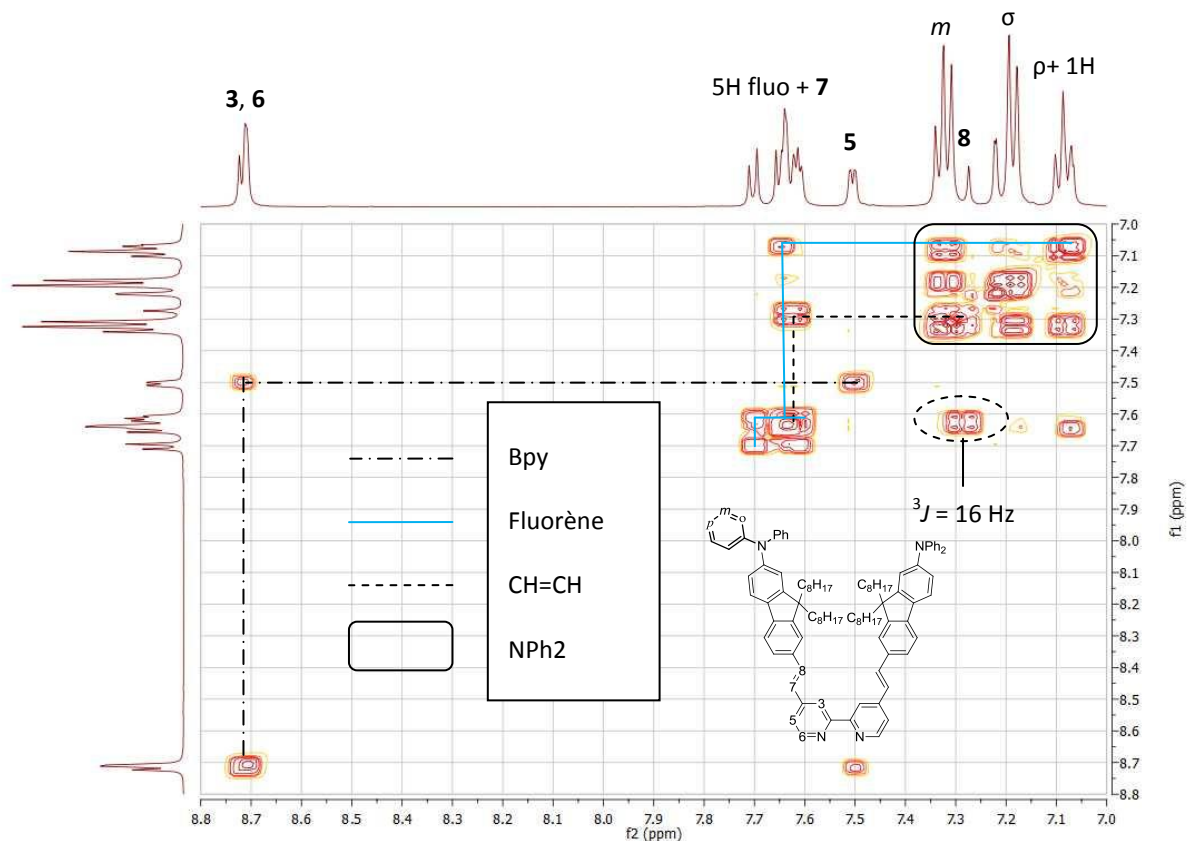


Figure 72 : Synthèse des ligands.

Ces trois ligands ainsi que les aldéhydes correspondant ont été obtenus après purification par chromatographie sur colonne de silice avec de bons rendements et ont été caractérisés par RMN ^1H et ^{13}C , leurs propriétés optiques ont été étudiées.

CARACTERISATION DES LIGANDS

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RMN ^1H Figure 73 : Spectre RMN du proton du ligand Bpy 2 dans le CD_2Cl_2 .

Les spectres RMN ^1H des ligands **Bpy 1-3** présentent un seul jeu de signaux en accord avec la symétrie de la molécule. Les déplacements chimiques des principaux signaux sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 5 : Déplacements chimiques en ppm des principaux protons (partie aromatique).

Composés	$\text{H}_{6,6'}$	$\text{H}_{3,3'}$	$\text{H}_{5,5''}$	$\text{CH}=\text{CH}$	$\text{CH}=\text{CH}$	$\sigma\text{-Ar}$	$m\text{-Ar}$	$p\text{-Ar}$
Bpy 1	8.65	8.52	7.36	7.41	7.01	7.13	7.27	7.07
Bpy 2	8.72	8.71	7.50	7.62	7.28	7.19	7.32	7.09
Bpy 3	8.71	8.69	7.51	7.62	7.30	7.16	7.32	7.09

On peut remarquer que les protons $\text{H}_{6,6'}$ et $\text{H}_{3,3'}$ sont les plus déblindés car ce sont les protons les plus proches de l'azote de la bipyridine. A cause de la densité de signaux dans la région des protons aromatiques, une analyse de type COSY a été nécessaire pour l'attribution de la totalité des protons. En particulier, il a été montré que les protons éthyléniques sont présents uniquement sous la configuration *E* avec une constante de couplage proche de $^3J_{\text{H-H}} = 16 \text{ Hz}$. Dans le tableau, on peut remarquer le déblindage des protons éthyléniques,

et dans une moindre mesure ceux de la bipyridine, entre la **Bpy 1** et les **Bpy 2** et **3** confirmant l'effet électro-attracteur du groupement fluorène renforcé par rapport à un simple cycle benzénique.

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION

Les trois ligands ont été étudiés en spectroscopie d'absorption. Les mesures ont été effectuées à des concentrations de l'ordre de 10^{-6} mol.L⁻¹, dans le dichlorométhane à température ambiante.

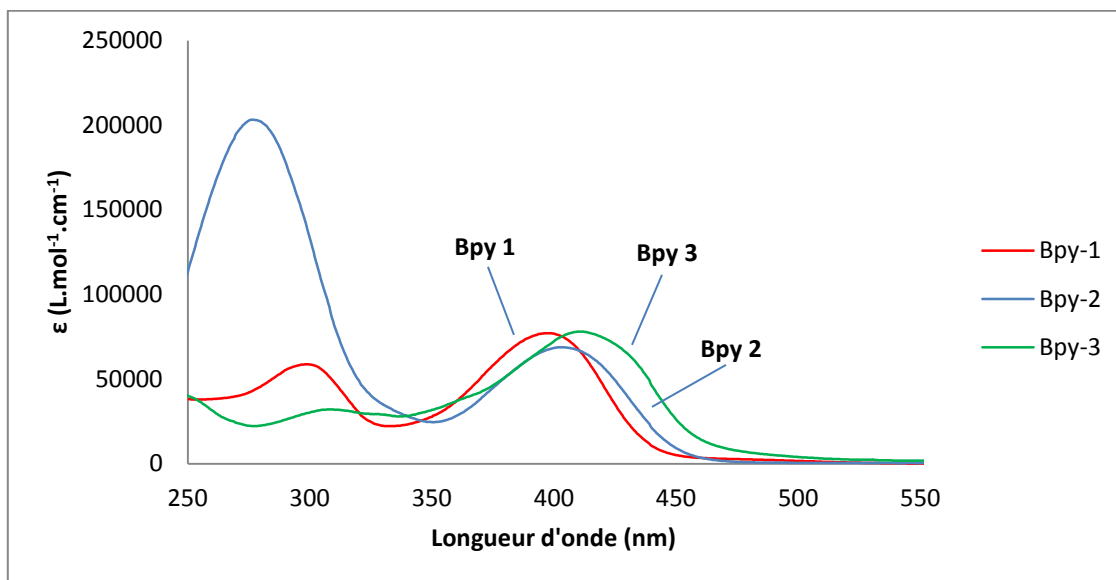


Figure 74 : Spectres d'absorption des ligands.

Les propriétés d'absorption du composé **Bpy 1** avaient été publiées précédemment par le groupe de B. J. Coe⁵. Les données spectroscopiques qui y sont rapportées ont été effectuées dans des conditions expérimentales différentes : $[c] = 2-3 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ dans l'acétonitrile. Néanmoins les bandes d'absorption ($\lambda_{\max} = 299$ et 395 nm) et les coefficients d'extinction molaires ($\epsilon = 49$ et $66 \cdot 10^3$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ respectivement) sont très proches des valeurs que nous avons obtenues (voir tableau 6).

Les bandes d'absorption ont été assignées. La bande d'absorption $S_0 \rightarrow S_1$ centrée aux environs de 400 nm est attribuée à la bande de transition de transfert de charge intramoléculaire (ICT). La bande dans l'UV correspond quant à elle à une bande de type $\pi-\pi^*$. Par extension, l'assignation des bandes de transitions est identique pour le ligand **Bpy 1** dans le dichlorométhane ainsi que pour les ligands **Bpy 2** et **3**.

Un déplacement bathochrome de la bande d'absorption $S_0 \rightarrow S_1$ est observé entre les ligands. Ce déplacement est provoqué par l'extension du chemin de conjugaison, conduisant à une stabilisation de l'orbitale π^* et donc à un déplacement de la bande d'absorption vers le rouge. On observe un effet hypsochrome très important pour la bande UV dans le cas du ligand **Bpy 3**.

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION

Nous avons vérifié si l'irradiation dans une des bandes d'absorption des ligands provoquait une isomérisation de la double liaison. En effet, l'irradiation de composé de type stilbène est connue pour induire une isomérisation de la liaison éthylényle se traduisant par une diminution des coefficients d'extinction molaire⁶.

Les ligands ont été irradiés à 325 et 450 nm dans le dichlorométhane et n'ont pas montré des signes d'isomérisation.

Il est important de noter que pour le cas particulier de nos ligands, qui sont des dipôles, la transition ICT est en compétition avec l'isomérisation. Cette transition est stabilisée dans les solvants polaires et donc peu active ou inactive suivant la nature du solvant. Autrement dit, il est possible que l'isomérisation ne se produise pas dans le dichlorométhane mais soit active dans des solvants moins polaires. Cette étude comparative n'a pas été réalisée puisque l'intérêt de ce chapitre est essentiellement focalisé sur l'étude et la comparaison des propriétés en absorption multiphotonique des ligands et des complexes.

Les ligands **Bpy 1-3** se sont révélés émissifs à température ambiante dans le dichlorométhane. Cette émission n'est pas sensible à la présence d'oxygène, de plus, le déplacement de Stokes (différence entre le maxima d'émission et le maxima d'absorption), environ 4000 cm^{-1} , nous permettent de conclure à une émission en fluorescence.

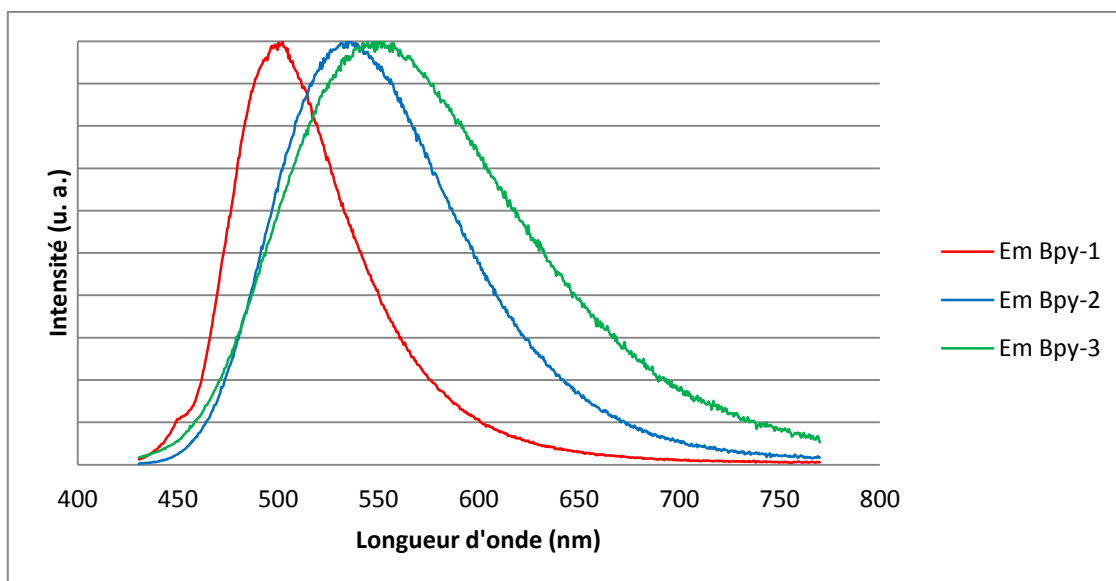


Figure 75 : Spectre d'émission des ligands dans le CH_2Cl_2 [$C \approx 10^{-6}\text{ M}$ et à température ambiante.

B. J. Coe *et al.* n'ont pas rapporté les propriétés de luminescence du ligand **Bpy 1**. Néanmoins, le groupe de Le Bozec a étudié un composé similaire avec des groupements dibutylamino à la place des groupements diphenylamino⁷. Ce composé présente une luminescence dans le dichlorométhane à 497 nm. On peut estimer que la faible différence est due à l'extension du système π apportée par les groupements phenyl. En outre le rendement quantique du ligand de H. Le Bozec *et al.* n'est que de 0.23, environ la moitié de celui de **Bpy 1**. Là encore, la présence de groupements diphenylamino peut expliquer cette différence.

Les ligands **Bpy 1-3** ont été excités dans la bande de transition $S_0 \rightarrow S_1$ à 400 nm. Il en résulte une émission de luminescence sous la forme d'une bande intense centrée entre 498 et 548 nm suivant la nature du ligand. A l'image des spectres d'absorption, l'augmentation du chemin de conjugaison provoque un déplacement vers le rouge du maximum d'émission des ligands. Les rendements quantiques de luminescence (ϕ_{em}) sont élevés (> 0.5). La rigidification du système π par l'introduction d'un groupement fluorène induit une diminution des processus de désactivation de l'état excité par voie non-radiative se traduisant par une augmentation du rendement quantique, phénomène que nous observons pour le ligand **Bpy 2**. En revanche, l'introduction du motif styrène, dans le cas de **Bpy 3** provoque la diminution de ϕ_{em} . Cette diminution est probablement due à l'introduction du groupement styryl qui, en augmentant la flexibilité du système, offre de nouvelles possibilités de désactivation par voie non radiative.

Les maxima des bandes d'absorption et d'émission ainsi que les rendements quantiques de luminescence sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 6 : Données spectroscopiques des ligands dans CH_2Cl_2 à température ambiante, $[c] \approx 10^{-6} \text{ M}$.

	λ_{abs} (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	ϕ_{em}
Bpy 1	297, 397	59, 77	511	0.50
Bpy 2	276, 402	208, 69	534	0.89
Bpy 3	410	78	548	0.63
fluorescéine				0.9 ⁸

ETUDES DES PROPRIETES EN OPTIQUE NON-LINEAIRE

Comme indiqué dans le chapitre I, il existe deux méthodes de mesure des sections efficaces à deux photons δ_{TPA} . Les ligands étant fortement émissifs, la fluorescence par excitation à deux photons (TPEF) est la technique la plus appropriée ici.

Les mesures ont été effectuées au sein du laboratoire IS2M de Mulhouse par le Dr J. P. Malval. La fluorescéine a été utilisée comme référence pour les mesures, d'après les travaux du groupe de W. W. Webb⁹, sa section efficace a été mesurée à $\delta_{\text{TPA}} = 37 \text{ GM}$ à 780 nm dans une solution de soude (0.1M).

Les mesures des sections efficaces des ligands ont été effectuées à des concentrations de l'ordre de 10^{-4} M dans le THF. La valeur expérimentalement mesurée est le produit de la section efficace et du rendement quantique de fluorescence $\delta_{\text{TPA}} * \phi_{\text{fluor}}$. Le rendement quantique varie sensiblement en fonction des conditions expérimentales et en particulier de la nature du solvant. Il nous a donc été nécessaire d'effectuer les études spectroscopiques des ligands dans le THF, solvant utilisé pour les mesures à deux photons. Les données spectroscopiques des ligands **Bpy 1-3** sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 7 : Données spectroscopiques des ligands dans le THF à température ambiante, $[c] \approx 10^{-6} \text{ M}$.

THF, 298 K	λ_{abs} / nm	ϵ / $\text{L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	λ_{fluor} / nm	ϕ_{fluor}	δ_{max} / GM (λ_{max} / nm)	δ_{max} / N_e
Bpy 1	394	68950	478	0.76	165 (800)	6.35
Bpy 2	400	91655	500	0.86	220 (800)	6.88
Bpy 3	408	140875	520	0.86	215 (800)	5.38

Les trois ligands sont actifs à deux photons dans la gamme spectrale étudiée (700-920 nm). La bande d'absorption à deux photons est centrée sur 800 nm ce qui correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ à un photon. Il est communément admis, d'après la théorie (voir chapitre I), que cette transition est normalement interdite à deux photons pour les composés centro-symétriques. Cependant, les composés quadrupolaires font souvent exception à cette règle¹⁰, ce qui est le cas pour nos ligands. Les trois ligands présentent des sections efficaces intéressantes ($165 < \delta_{\text{max}} < 220 \text{ GM}$). Précédemment, la section efficace du ligand **Bpy 1** avait déjà été mesurée à $\delta_{\text{max}} = 180 \text{ GM}$ à 740 nm dans le DMF par le groupe de B. J. Coe⁵ mais par la technique Z-scan. Les résultats que nous avons obtenus par TPEF sont cohérents avec ces précédentes mesures (voir graphique ci-dessous), la différence étant inférieure aux incertitudes de mesures ($\pm 20\%$).

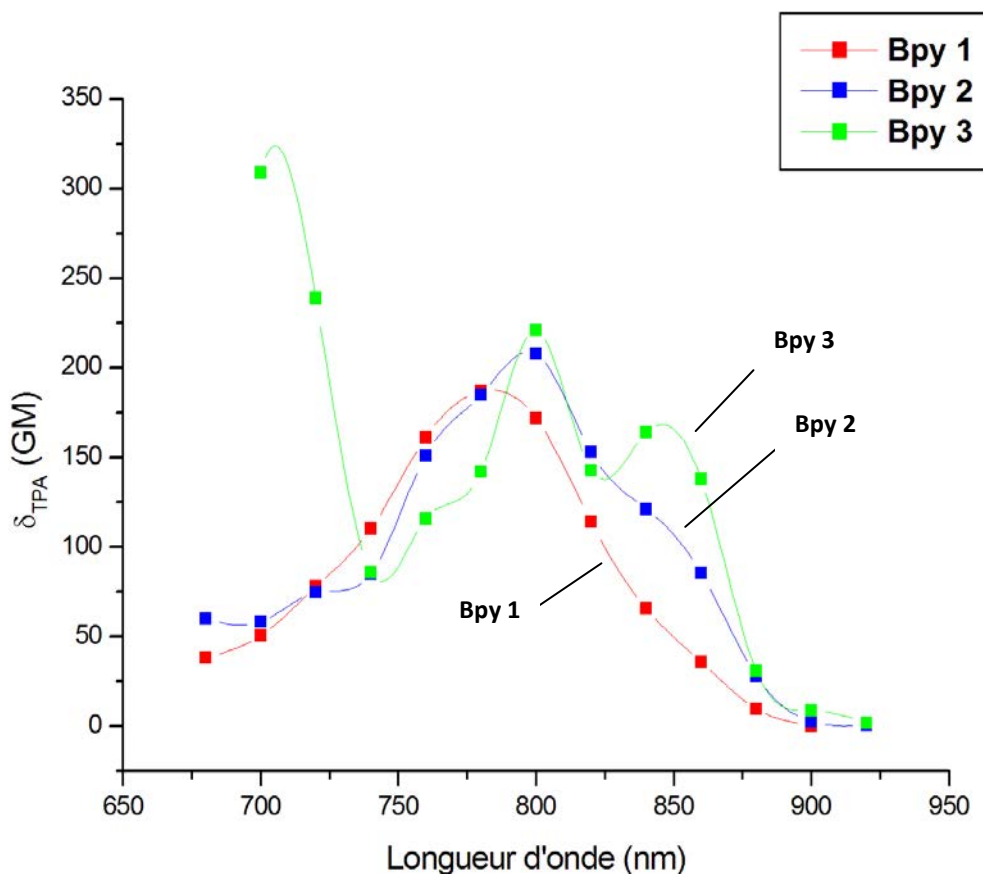


Figure 76 : Spectre d'absorption à deux photons dans le THF des ligands.

On peut constater que l'introduction d'un groupement fluorène augmente la section efficace. L'extension et la rigidification du système π entraîne généralement une amélioration des propriétés d'optiques non-linéaires de troisième ordre (voir chapitre I). En revanche, l'introduction d'un groupement styryl dans le ligand **Bpy 3** a moins d'influence sur la section efficace si l'on compare les valeurs pour **Bpy 2** et **Bpy 3**.

En se référant à la littérature, on peut relever que sur des systèmes proches de nos ligands comprenant des groupements dibutylamino les groupes de D. Roberto¹¹ et F. E. Hernandez¹² montrent pourtant une augmentation marquée de la section efficace passant de 370 à 5200 GM après l'insertion d'un groupement styryl! Cette différence de section efficace n'est toutefois pas significative au regard de nos composés. En premier lieu, les mesures ont été effectuées sur deux montages expérimentaux différents l'un en TPEF, l'autre en Z-scan par des groupes différents. De plus, la mesure de section efficace du composé Bpy-(Sty)₂-NBu₂ a été faite à 700 nm et ne correspond donc pas à la même transition que pour le composé Bpy-Sty-NBu₂. En effet, un $\lambda_{\text{TPA}} = 800$ nm correspond à la transition de plus basse énergie $S_0 \rightarrow S_1$. Dans le cas du second composé cette transition devrait être stabilisée et donc de plus basse énergie. La mesure à 700 nm ne correspond donc pas à la même transition.

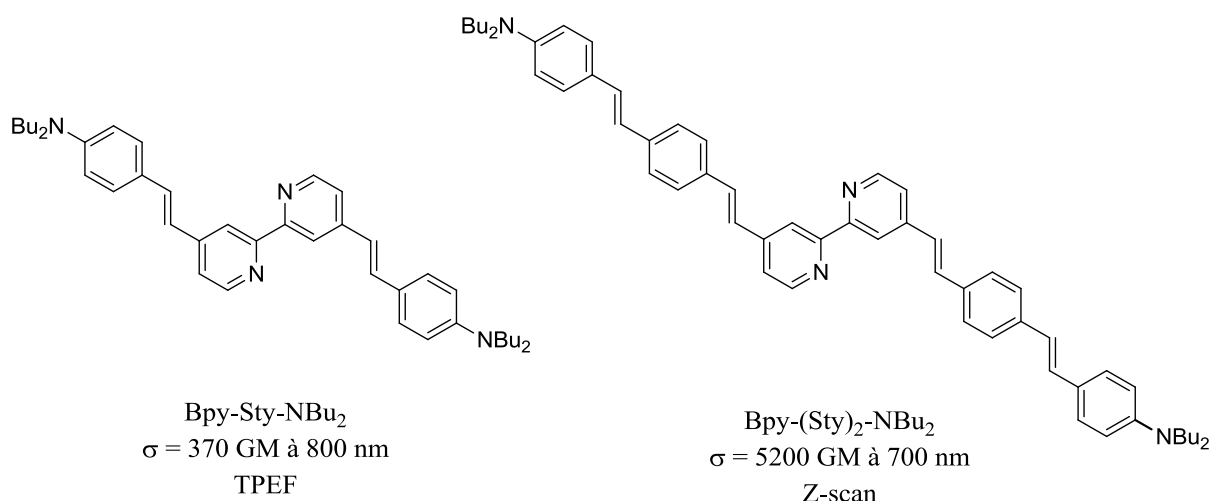


Figure 77 : Illustration de l'augmentation des sections efficaces lors de l'introduction d'un groupement styryl.

L'extension du système π conjugué par l'introduction d'un groupement styryl ne conduit pas à une forte augmentation de la section efficace. Une hypothèse peut être envisagée : à l'instar des deux autres ligands, la transition $S_0 \rightarrow S_1$ serait interdite à deux photons pour **Bpy 3**, hypothèse renforcée par la forte augmentation de δ_{TPE} pour des longueurs d'onde inférieures à 750 nm.

En tout état de cause, la faible différence de section efficace entre **Bpy 2** et **Bpy 3** ne justifie pas les étapes de synthèse supplémentaires. En conséquence, la suite de ce chapitre portera uniquement sur les ligands **Bpy 1** et **Bpy 2**.

Dans la suite de ce chapitre, nous décrirons la synthèse de séries de complexes tris-bipyridine de ruthénium comprenant 1, 2 ou 3 ligands pour l'absorption bi-photonique. Nous étudierons ensuite leurs propriétés optiques linéaires et non-linéaires. L'influence du nombre de ces ligands sera discutée.

SYNTHESE DES COMPLEXES DE RUTHENIUM

Suivant le nombre de ligands bipyridines à introduire au sein de complexe de ruthénium, plusieurs modes de synthèse des complexes hétéroleptiques et homoleptiques ont été mis en œuvre. En effet, à chaque type de complexe, une méthode de synthèse particulière est nécessaire pour son obtention.

Pour les complexes bis-hétéroleptiques $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{L}')^{2+}]^{2+}$, deux voies de synthèse existent. La première passe par un intermédiaire de type $[\text{Ru}(\text{L})_2\text{X}_2]^{2+}$ avec X = halogène, DMSO, CO... où deux ligands identiques sont d'abord insérés puis, à une seconde étape, un troisième ligand est inséré. Différentes conditions expérimentales existent en fonction du type de ligand bipyridine que l'on souhaite insérer¹³.

La seconde méthode passe par un intermédiaire de type $\text{Ru}(\text{L})(\text{L}')\text{X}_2$ (avec L = CO, Solvant...) et peut être réalisée à partir de deux types de précurseurs $[\text{Ru}(\text{aryl})\text{Cl}_2]_2$ ou $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$. Le premier nécessite une étape de photo-activation où la lumière ambiante est parfois suffisante¹⁴, la seconde nécessite l'utilisation d'un co-réactant comme le triméthyl-N-oxyde¹⁵ ou l'acide trifluorométhane sulfonique¹⁶.

Il existe un précurseur métallique commercial $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$. Les complexes comprenant un ligand de formule $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Bpy } \mathbf{1-2})(\text{PF}_6)_2$ (bpy = 2,2'-bipyridine) ont été synthétisés à partir de ce précurseur en présence d'un équivalent de **Bpy 1-2** dans un mélange EtOH/H₂O 8:2 ou dans le DMF à reflux.

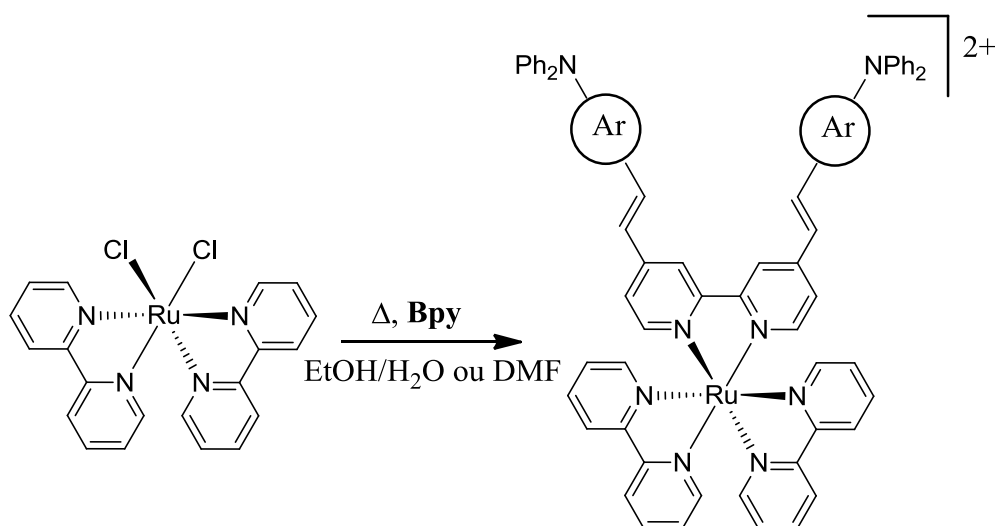


Figure 78 : Méthode de synthèse des complexes de type $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Bpy})(\text{PF}_6)_2$.

Comme nous l'avons vu précédemment, les complexes de type $\text{Ru}(\text{bpy})(\text{Bpy})_2(\text{PF}_6)_2$ peuvent être synthétisés par différentes voies. Nous en avons sélectionné deux qui nous semblaient les plus adaptées.

La première consiste à introduire la 2,2'-bipyridine au cours d'une première étape puis les deux ligands **Bpy 1-2**. Ces deux étapes sont réalisées « one pot » : le dimère $\text{Ru}_2(p\text{-Cymène})_2\text{Cl}_4$ réagit avec un équivalent de 2,2'-bipyridine dans le DMF à température élevée pendant quatre heures puis, la température est maintenue et deux équivalents de **Bpy** sont alors ajoutés pour former le complexe.

La seconde méthode implique de réaliser un complexe intermédiaire $\text{Ru}(\text{Bpy } \mathbf{1-2})_2\text{Cl}_2$ puis d'introduire la 2,2'-bipyridine. Tout d'abord le composé $\text{Ru}(\text{Bpy } \mathbf{1-2})_2\text{Cl}_2$ est synthétisé à partir de $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$, en présence de deux équivalents de ligand ainsi qu'un large excès (> 10 eq) de chlorure de lithium afin de prévenir la formation du composé homoleptique $\text{Ru}(\text{Bpy } \mathbf{1-2})_3\text{Cl}_2$. Ensuite, $\text{Ru}(\text{Bpy})_2\text{Cl}_2$ est mis en réaction avec un équivalent de 2,2'-bipyridine à reflux dans un mélange EtOH/H₂O 8:2 et permet d'obtenir le complexe désiré.

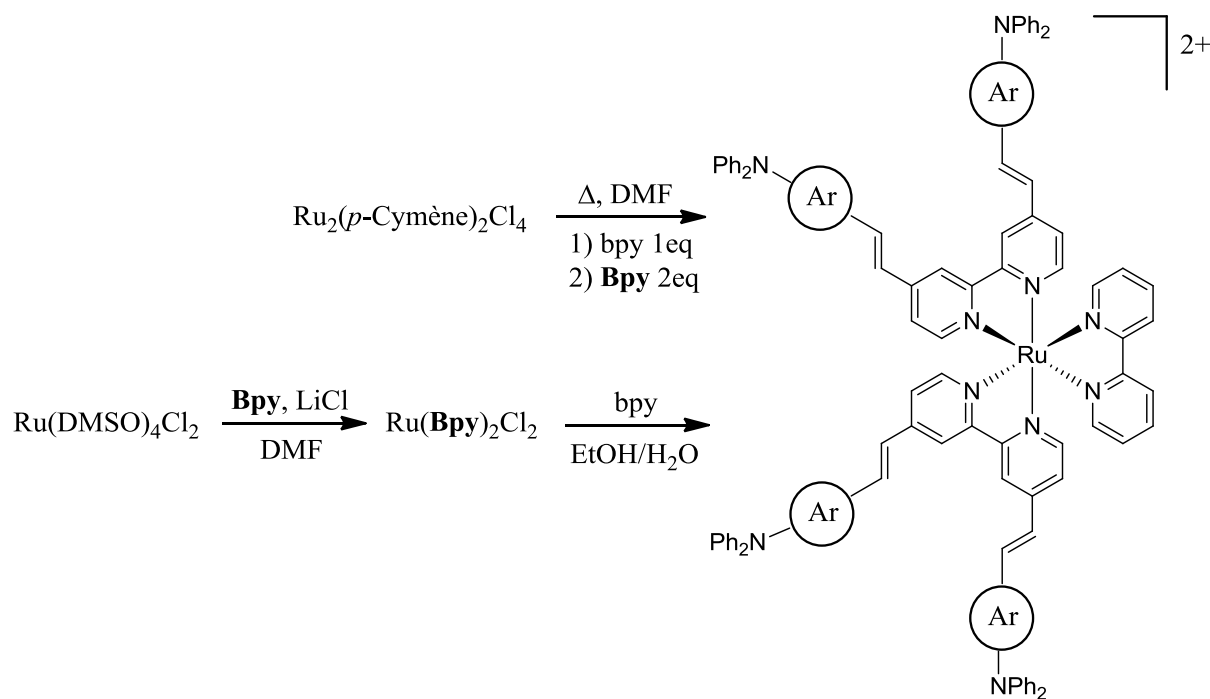
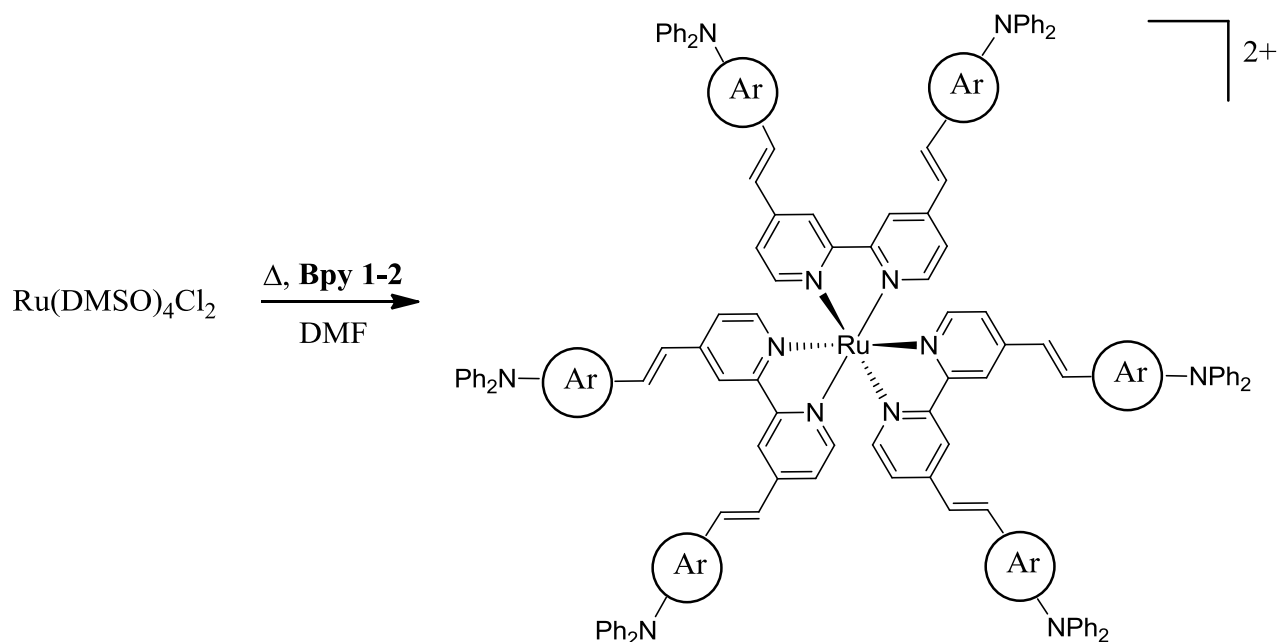


Figure 79 : Méthode de synthèse des complexes de type $\text{Ru}(\text{bpy})(\text{Bpy})_2(\text{PF}_6)_2$.

La première méthode présente l'avantage certain de ne nécessiter qu'une seule étape de synthèse limitant le nombre d'étapes de purification. Néanmoins elle présente le désavantage de générer plusieurs complexes de type tris-bipyridine. Ces différents complexes peuvent s'avérer difficilement séparables, ce qui a été le cas pour le complexe **2** pour lequel nous avons préféré la seconde méthode qui nécessite deux étapes de synthèse mais présente l'avantage de ne générer que le composé **2** comme complexe de ruthénium tris-bipyridine. Pour le composé **5**, nous avons opté pour la première méthode.

La préparation des complexes homoleptiques est évidemment plus simple. Plusieurs voies de synthèse existent adaptées aux différents types de ligands utilisés. La méthode la plus simple consiste en la mise en réaction d'un précurseur métallique ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$) et de trois équivalents de ligands en solution à température élevée pendant plusieurs heures (typiquement DMF à reflux)¹⁷. Nous avons utilisé cette voie pour former les complexes de type $\text{Ru}(\text{Bpy } \mathbf{1-2})_3(\text{PF}_6)_2$ mais il existe un nombre important d'autres méthodes faisant généralement intervenir des co-réactants ou des précurseurs métalliques un peu plus exotiques^{14-15, 18}.

Figure 80 : Méthode de synthèse des complexes de type Ru(Bpy)₃(PF₆)₂.

Ces méthodes de synthèse nous ont permis de synthétiser deux séries de complexes de ruthénium comprenant 1, 2 ou 3 ligands. Une première série comprenant le ligand **Bpy 1** (**1**, **2**, et **3**), une seconde avec le ligand **Bpy 2** (**4**, **5** et **6**).

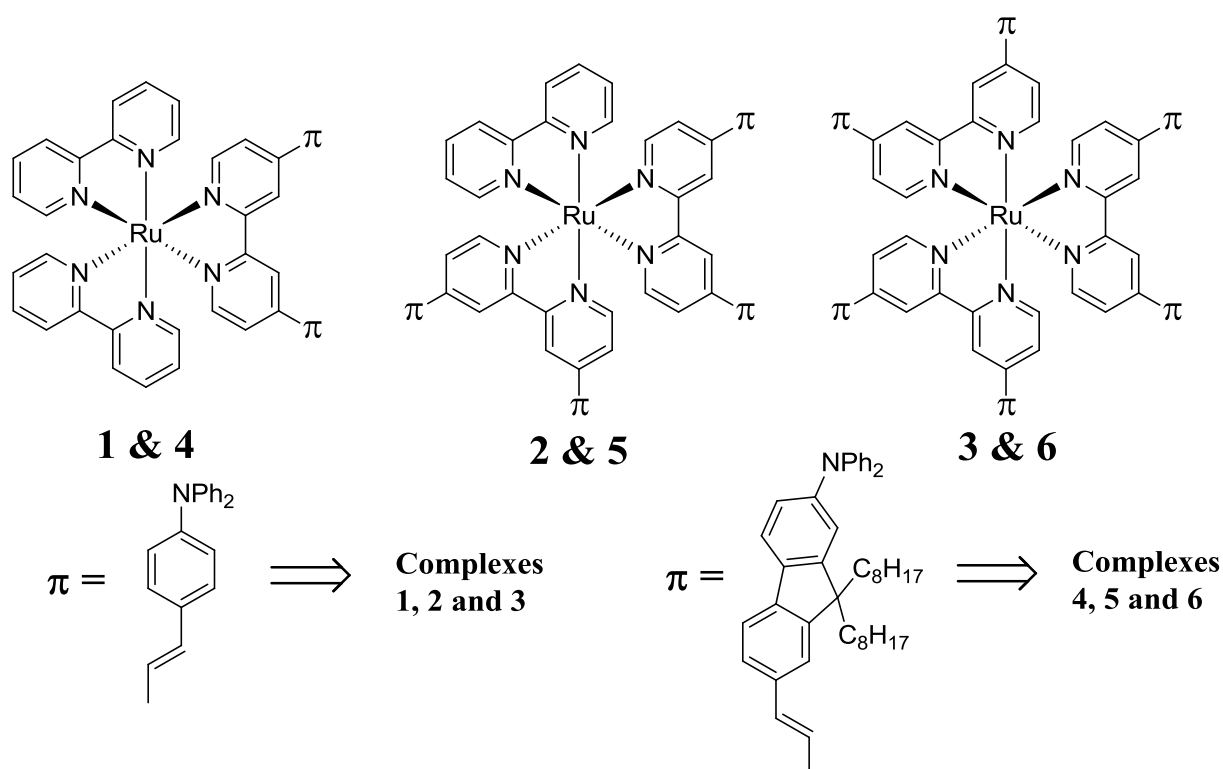


Figure 81 : Représentation des complexes de ruthénium synthétisés.

Les complexes ont été synthétisés avec les méthodes précédemment décrites et obtenus après purification par chromatographie sur colonne de silice sous la forme de poudres rouges avec de bons

rendements. Pour la purification, un éluant adapté aux complexes métalliques de type cationique a été utilisé ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{KNO}_{3\text{sat}}$).

Tableau 8 : Rendements des réactions de formation des complexes ; entre parenthèse est précisée la méthode de synthèse utilisée.

	1	2	3	4	5	6
η (%)	64	81 (2 nd)	54	52	52 (1 st)	45

CARACTERISATION DES COMPLEXES

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RMN ^1H

Complexes de type $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Bpy})(\text{PF}_6)_2$

En théorie, les complexes de ruthénium formés avec deux 2,2'-bipyridines et une bipyridine substituée devraient apparaître sous la forme de trois jeux de signaux α , β et γ comme sur la représentation ci-dessous. Les spectres RMN ^1H des complexes hétéroleptiques $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Bpy } 1\text{-}2)$ **1** et **4** se sont révélés plus simple que ce qui pourrait être attendu. En effet, uniquement les protons 6 des jeux α et β sont dissociés, le reste des protons des pyridines α et β sont confondus. Cette distinction est due au fait que les protons 6 sont les plus perturbés par leur environnement. Sur le spectre COSY nous pouvons identifier les déplacements chimiques des jeux α , β et γ sur le même principe que nous avons appliqué aux ligands, suivre les spots de corrélation de couplage 3J et 4J .

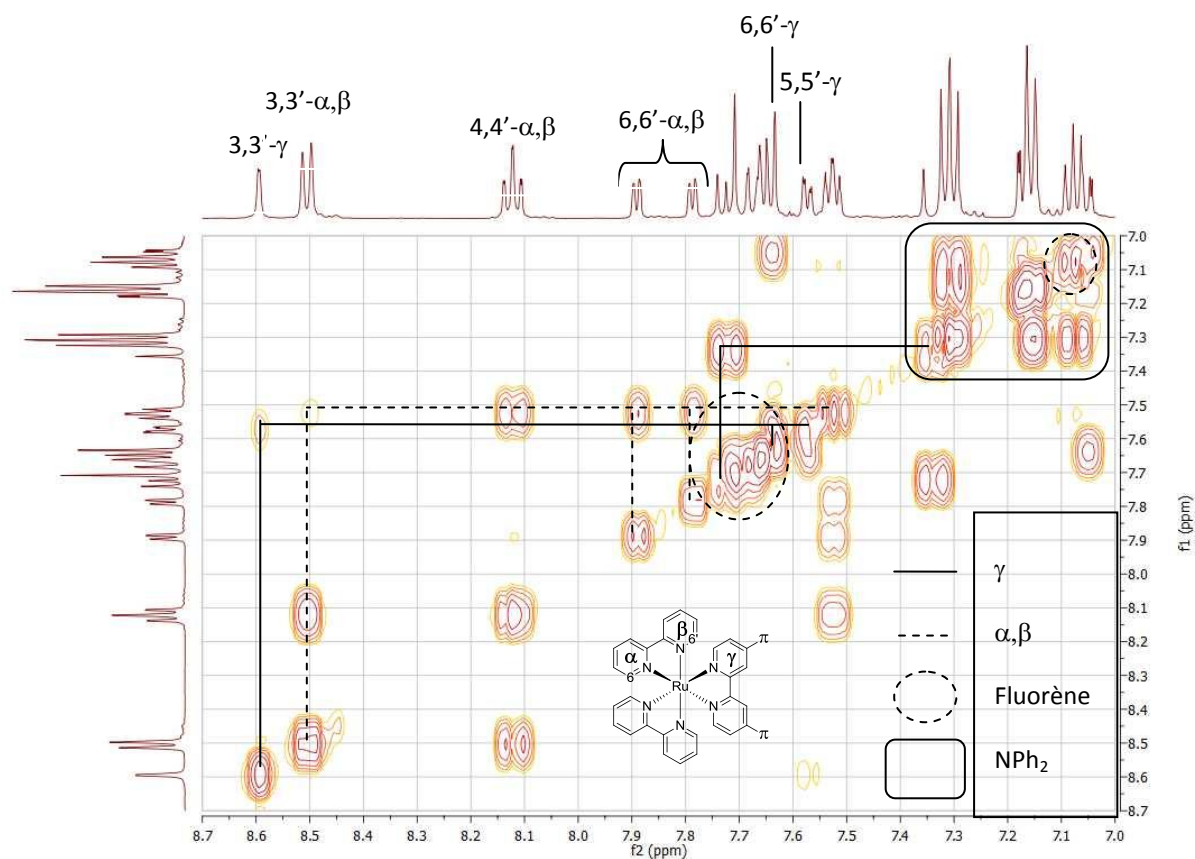


Figure 82 : Partie aromatique du spectre RMN ^1H du composé **4** dans le CD_2Cl_2 .

En outre, la complexation provoque une importante modification de la distribution électronique au sein des bipyridines. En particulier pour les protons 6 et 6' qui deviennent bien plus blindés lorsque la bipyridine est complexée au ruthénium.

Complexes de type $\text{Ru}(\text{bpy})(\text{Bpy})_2(\text{PF}_6)_2$

Comme pour les complexes précédents, le spectre RMN ^1H des complexes $\text{Ru}(\text{bpy})(\text{Bpy } \mathbf{1-2})_2$ **2** et **5** devraient comporter trois jeux de signaux pour les trois pyridines différentes (α , γ et γ'). Seuls 2 sont observés en RMN. La structure des spectres RMN est très proche des précédentes, l'intensité relative des pics permet de faire la distinction.

Un éclatement de la partie du spectre RMN ^1H dans le CD_2Cl_2 correspondant aux protons aromatiques du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})(\text{Bpy } \mathbf{2})_2(\text{PF}_6)_2$ est présenté ci-dessous :

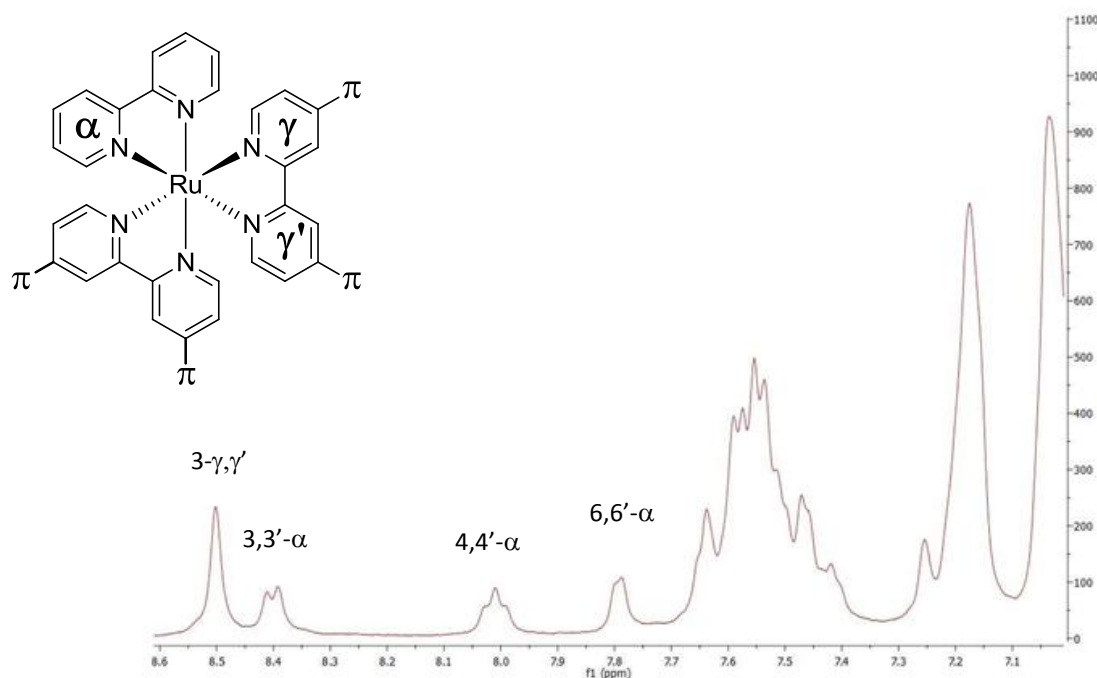


Figure 83 : Partie aromatique du spectre RMN ^1H du composé **5** dans le CD_2Cl_2 .

Complexes de type Ru(**Bpy**)₃(PF₆)₂

Les complexes homoléptiques **3** et **6** du type Ru(**Bpy**)₃(PF₆)₂ ne comportent qu'un jeu de signaux en RMN du proton. Comme pour les autres séries, la complexation entraîne un bouleversement important de la distribution électronique au sein du ligand se traduisant par des variations importantes dans le spectre RMN.

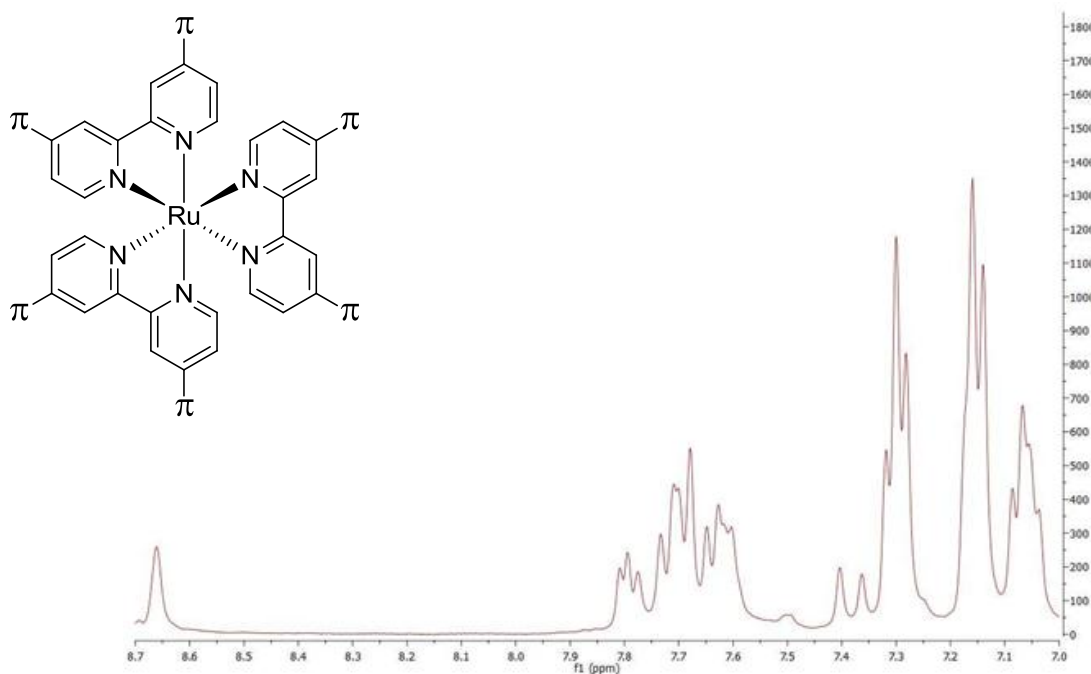


Figure 84 : Partie aromatique du spectre RMN ¹H du composé **6** dans le CD₂Cl₂

Tableau 9 : Déplacements chimiques en ppm dans CD₂Cl₂ des principaux protons des complexes.

	3-γ, γ'	3-α, β	4-α, β	6-α, β	CH=CH	6-γ	5-α, β	5-γ
Bpy 1	8.52	-	-	-	7.41-7.01	8.65	-	7.36
Bpy 2	8.71	-	-	-	7.28-7.19	8.72	-	7.50
1	8.52	8.47	8.08	7.85-7.75	7.55-7.09	≈ 7.60 ^e	7.48	7.42
2	8.68	8.51	8.06	7.85	7.68-7.14	7.58	7.42	≈ 7.50 ¹
3	8.55	-	-	-	7.55-7.13	7.66	-	7.46
4	8.60	8.50	8.12	7.90-7.78	7.68-7.35	7.63	7.52	7.57
5	8.62	8.52	8.12	7.91-7.77	7.74-7.35	7.62	7.54	7.58
6	8.66	-	-	-	7.74-7.36	7.79	-	7.60

^e Les déplacements chimiques de ces protons n'ont pu être établis précisément au vu de la complexité des spectres ¹H RMN.

L'étude de l'ensemble des spectres pour les produits **1** à **6** indique que le nombre de ligands, comme on peut le voir dans le tableau ci-dessous, n'influe que peu sur le déplacement chimique en RMN des protons des pyridines.

Comme nous l'avons déjà précisé, les spectres RMN présentent uniquement deux jeux de signaux (avec une exception pour les protons 6- α , β qui sont dédoublés) alors que l'ensemble des protons des pyridines α et β sont magnétiquement différents.

Les analyses RMN proton en deux dimensions ont permis de montrer que les liaisons éthyléniques n'avaient pas changé de conformation, avec une constante de couplage d'environ 16 Hz, la conformation *E* est confirmée.

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION

Les spectres d'absorption des complexes **1** à **6** ont été effectués dans le dichlorométhane à des concentrations de l'ordre de 10^{-6} mol.L⁻¹ et à température ambiante.

Les complexes **1-3** arborent une intense couleur rouge avec une large bande d'absorption dans le visible centrée sur 470 nm. Cette bande est une superposition de différentes transitions. Une bande de transfert de charge intra-ligand (ILCT) centrée aux alentours de 430-440 nm. Cette bande d'absorption correspond à la transition ICT du ligand. La complexation du ligand **Bpy 1** au ruthénium renforce le côté attracteur d'électron des atomes d'azote de la bipyridine provoquant un déplacement bathochrome d'environ 20 nm. Une seconde bande de transition est visible entre 460 et 500 nm en fonction du complexe. Elle correspond à une transition de transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT). Cette bande MLCT, comme développé dans le chapitre I, est généralement centrée entre 450 et 500 nm et est très importante dans les processus photochimiques des complexes de type $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

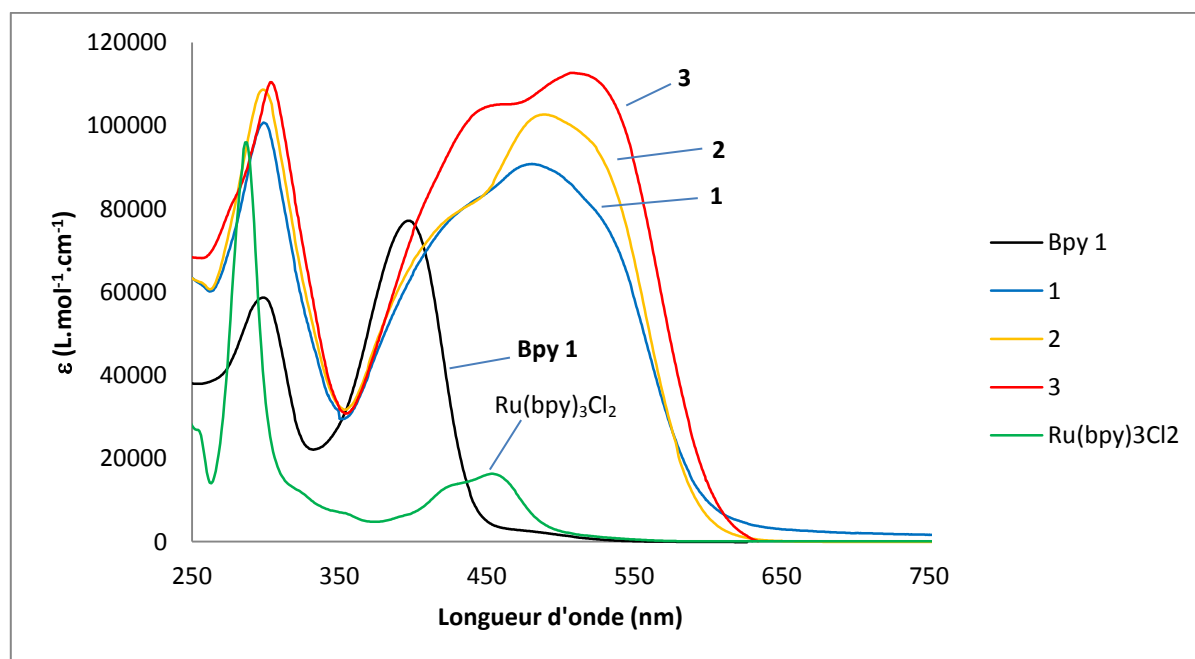


Figure 85 : Spectres d'absorption dans le dichlorométhane des complexes **1**, **2** et **3**.

Un composé octupolaire similaire au complexe **3** comprenant des groupements dibutylamino en place des groupements diphenylamino a été synthétisé et étudié par H. Le Bozec *et. al*¹⁹. Il présente des données spectroscopiques dans le dichlorométhane relativement proches de celles du complexes **3** avec deux maxima

d'absorption à 520 et 446 nm et des coefficients d'extinction molaire de 142 et $150 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ respectivement (voir tableau 10).

Les spectres d'absorption des complexes **4**, **5** et **6** ont été réalisés dans les mêmes conditions que pour les complexes formés avec le ligand **Bpy 1**. Ces complexes sont aussi très colorés dans le rouge. On peut apercevoir la même superposition des transitions ILCT (autour de 410 nm) et MLCT (autour de 500 nm). Les coefficients d'extinction molaire augmentent quasi-proportionnellement avec le nombre de ligands et l'intensité relative des deux transitions varie aussi en fonction du nombre de ligands **Bpy 1**.

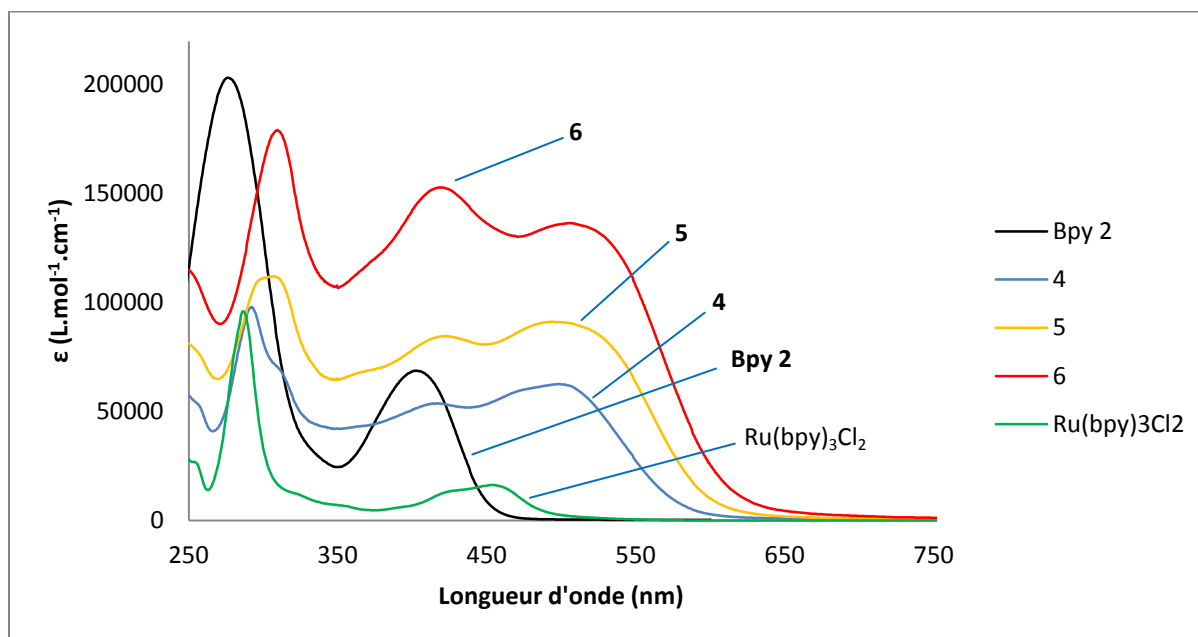


Figure 86 : Spectres d'absorption dans le dichlorométhane des complexes **4**, **5** et **6**.

Il est intéressant d'observer que parallèlement à l'augmentation de l'intensité de la transition IL attendue lors de l'augmentation du nombre de ligands **Bpy 1** ou **Bpy 2**, une exaltation de la bande MLCT est aussi observable dans les deux séries (**1-3** et **4-6**). Cet effet hyperchrome peut-être imputé à l'extension de conjugaison dans les complexes, abaissant le niveau d'énergie des transferts de charge IL et MLCT. Cette hypothèse est corroborée par le léger déplacement bathochrome (vers les plus basses longueurs d'onde) également observable (voir tableau 10).

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION

Les complexes de ruthénium tris-bipyridine sont généralement luminescents. Le ruthénium étant un métal lourd, le fort couplage spin-orbite permet de peupler aisément l'état triplet de cette transition ($^3\text{MLCT}$) et c'est cet état qui est émissif. Les complexes de type $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ sont donc souvent phosphorescents. Cette phosphorescence est sensible à l'oxygène, les mesures de luminescence de ces complexes ont donc été réalisées en atmosphère inerte. Une technique dite « Freeze-Pump-Thaw » a été utilisée pour dégazer les solutions. Le complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine) en solution dans l'acétonitrile a été utilisé comme référence ($\phi_{\text{réf}} = 0.094$)²⁰.

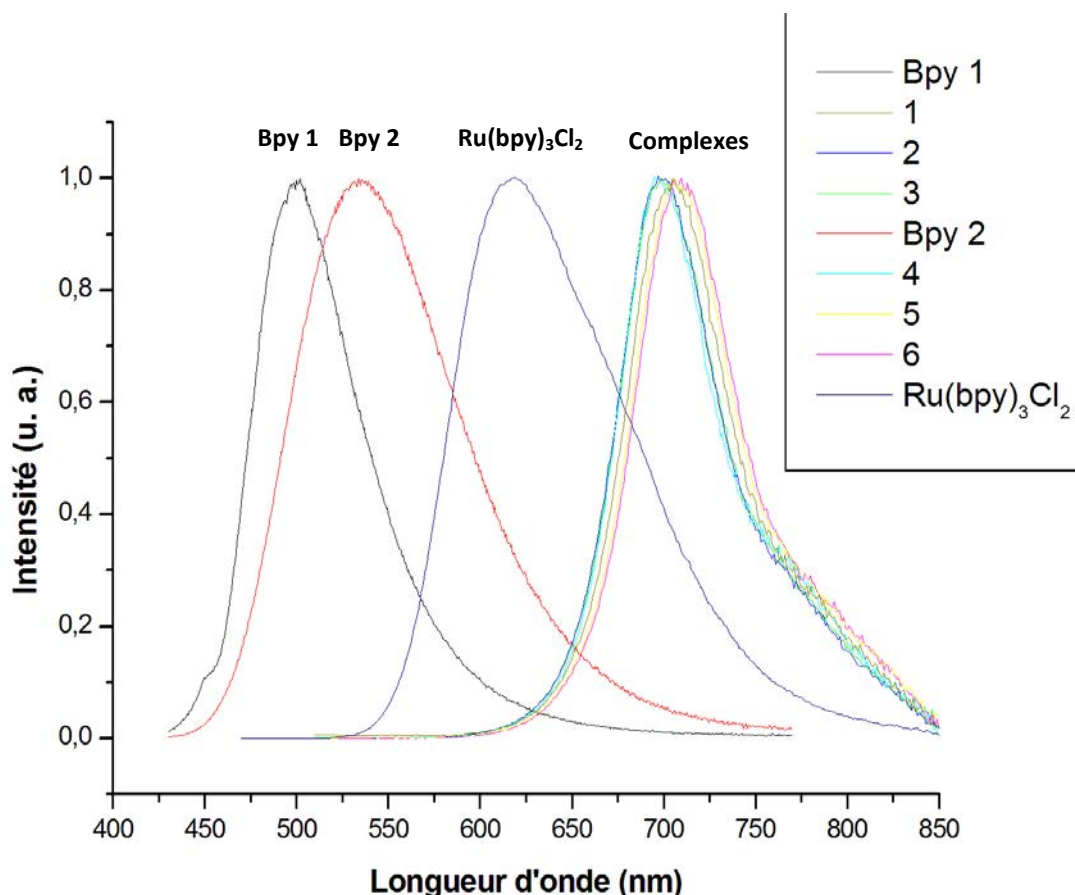


Figure 87 : Emissions normalisées des complexes 1-6 dans le dichloromethane sous argon.

Les spectres d'émission effectués à différentes longueurs d'onde d'excitation situées entre 400 et 550 nm, n'ont pas montré de différences notables de forme ou d'intensité. Il apparaît donc que le niveau $^3\text{MLCT}$ peut indifféremment être peuplé lors d'une excitation dans la bande MLCT ou ILCT.

Comme nous pouvons le voir sur le spectre, l'émission des différents complexes se situe dans une fourchette très resserrée de 20 nm centrée sur 710 nm. L'émission de ces complexes est très éloignée du composé de référence $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ ($\lambda_{\text{em}} = 610 \text{ nm}$), néanmoins, le déplacement de Stokes est d'environ 2400 cm^{-1} et est sensiblement similaire pour $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$. Plusieurs composés structurellement semblables ($\text{Ru}(\text{trans-aminostyryl-2,2'-bipyridine})_3^{2+}$) ont déjà été rapportés dans la littérature¹⁹ avec des propriétés optiques similaires. Une publication du groupe de H. Le Bozec²¹ attribue l'émission du tris-4,4'-bis(diethylaminostyryl)-[2,2']-bipyridine Ruthénium (II) à 710 nm à la désexcitation radiative de l'état triplet MLCT. En raison de l'analogie structurelle de nos composés, nous pouvons raisonnablement attribuer l'émission de nos complexes à la désexcitation de la transition $^3\text{MLCT}$.

On observe aussi une chute de rendement quantique par rapport à $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ qui semble être due à la présence des groupements diaryl ou dialkylamino. En effet, des complexes de ruthénium type tris-phenanthroline substitués en position 5 par des fluorènes étudiées par G. Lemerrier *et. al*²², montrent un maximum d'émission proche des composés de références ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ou $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$) à 595 nm. En revanche, ces complexes présentent une phosphorescence plus intense avec des rendements quantiques aux alentours de 0.1. Un tableau recapitulant les données spectroscopiques des composés étudiés par G. Lemerrier *et. al* est disponible dans le chapitre I (figure 35 et tableau 3).

Les rendements quantiques de luminescence des complexes ont été mesurés dans le THF sous atmosphère inerte et à température ambiante. Les rendements quantiques sont très inférieurs à ceux des ligands mais sont de l'ordre de grandeur de la référence Ru(bpy)₃Cl₂ (0.094). Ils augmentent avec le nombre de ligands (0.018, 0.029, 0.04 respectivement pour **1**, **2** et **3**) et ne sont pas sensibles à la nature du ligand, les rendements quantiques des complexes **4-6** sont sensiblement identiques à ceux des complexes **1-3**.

Toutes les données spectroscopiques des complexes sont rappelées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 10 : Données spectroscopiques des complexes 1 à 6 dans le dichlorométhane.

CH ₂ Cl ₂ , 298 K	λ_{abs} (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	$\phi_{\text{em}}^{\text{f}}$
Bpy 1	297, 397	58, 77	500	0.76
1	299, 440, 479	100, 82, 91	705	0.018
2	300, 444, 488	105, 81, 103	701	0.029
3	304, 455, 510	110, 105, 112	710	0.04
Bpy 2	276, 402	208, 69	546	0.86
4	292, 417, 497	98, 54, 62	711	0.018
5	306, 420, 499	112, 84, 91	715	0.026
6	309, 421, 506	179, 153, 136	720	0.04

ETUDE DES PROPRIETES D'OPTIQUE NON LINEAIRE (ONL) DE 3^{EME} ORDRE

Les mesures des sections efficaces ont été effectuées à des concentrations comprises entre 1,5 et 6.10⁻⁵ M dans le THF à température ambiante. Bien que les rendements quantiques soient relativement faibles (< 5%), les mesures peuvent quand même être collectées avec la technique de fluorescence à deux photons (TPEF). Comme pour les ligands, les mesures ont été effectuées sous la direction de J. P. Malval de l'Institut des Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M).

Les données ont été collectées sur une gamme spectrale allant de 780 nm à 920 nm avec une mesure tous les vingt nanomètres.

^f Les mesures de rendements quantiques ont été effectuées dans le THF à température ambiante.

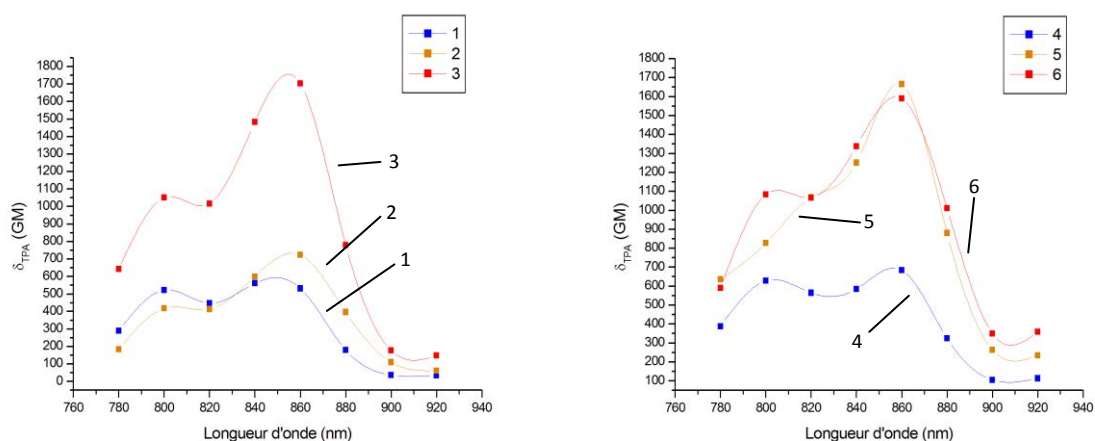


Figure 88 : Spectre d'absorption à deux photons des complexes 1 à 6 dans le THF.

Les complexes composés avec un seul ligand substitué, **1** et **4**, présentent un maximum de section efficace aux alentours de 850 nm alors que les autres complexes, composés de plusieurs bipyridines substituées **2**, **3**, **5** et **6** ont leur maximum plus proche de 860 nm. De plus, la section efficace des complexes augmente avec le nombre de ligands substitués introduits. On observe ainsi un déplacement bathochrome et hyperchrome des bandes d'absorption à deux photons similaire à ce qui a été observé pour les spectres d'absorption à un photon.

On remarque cependant que l'effet hyperchrome n'est pas proportionnel au nombre de ligand substitué avec un comportement très différent entre les deux séries. La nature du ligand ne semble pas jouer un rôle important ni pour les complexes dipolaires ni pour les complexes octupolaires (**1** et **4**, **3** et **6** ont des sections efficaces à deux photons très proches l'une de l'autre) mais en revanche influence beaucoup plus les sections efficaces des complexes **2** et **5**.

Tableau 11 : Données spectroscopiques des ligands Bpy 1-2 et des complexes 1-6 dans le THF à température ambiante ($[c] \approx 10^{-6}$ M pour OL et 10^{-4} M pour ONL).

	λ_{\max} (nm)	ϵ ($10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	ϕ_{em}	δ_{\max} (GM) ^g
Bpy 1	297, 397	58, 77	500	0,76	165
1	299, 440, 479	100, 82, 91	705	0,018	561
2	298, 427, 488	91, 65, 86	701	0,029	724
3	304, 455, 510	110, 105, 112	710	0,04	1700
Bpy 2	276, 402	208, 69	546	0,86	220
4	292, 417, 497	98, 54, 62	711	0,018	684
5	306, 420, 499	112, 84, 91	715	0,026	1665
6	309, 421, 506	179, 153, 136	720	0,04	1590

^g L'incertitude des mesures de sections efficaces est d'environ 20%.

Les sections efficaces des complexes **1** et **4** sont 3.4 et 3.3 fois plus élevées que celles des ligands **Bpy 1** et **Bpy 2** (561 et 684 GM pour les complexes contre 165 et 220 GM pour les ligands respectivement). On observe aussi un déplacement bathochrome d'environ 40 nm.

La complexation du ligand sur le ruthénium renforce le caractère attracteur d'électrons de la bipyridine. Cela a pour effet d'augmenter le moment dipolaire de l'ensemble, augmentant par conséquent la section efficace. On observe aussi un changement de géométrie passant de quadrupolaire pour le ligand à dipolaire pour le complexe. Cette dernière modification ne semble toutefois pas avoir d'influence négative sur les sections efficaces à deux photons des complexes.

On peut remarquer que les complexes octupolaires **3** et **6** sont très actifs en ONL et exhibent des sections efficaces importantes ($\delta_{860} = 1700, 1590 \text{ GM} \pm 20\%$ respectivement), sept à dix fois supérieures à celles des ligands. Ces résultats confirment ceux précédemment publiés par les groupes de H. Le Bozec²¹ et de B. J. Coe²³ avec un écart entre les sections efficaces des ligands bipyridines et de celles de leurs complexes octupolaires associés de l'ordre de 8 à 9 fois.

Enfin, le complexe **2** possède une section efficace proche de celle du complexe dipolaire **1** (724 GM) tandis que le complexe **5** est plus proche du complexe octupolaire **6** (1665 GM).

Ces résultats récents ont été pour nous une surprise. Hormis le facteur géométrique qui permet d'expliquer en partie les valeurs de section efficaces (voir chapitre I), nous envisageons de nouveaux modèles de ligands, basé sur un motif carbazole, afin de mieux comprendre la différence de comportement en ONL entre les deux séries de complexes.

Au vu des sections efficaces, on peut considérer que les complexes **1**, **2** et **4** adoptent une géométrie plutôt dipolaire ou pseudo-dipolaire tandis que les complexes **3**, **5** et **6** plutôt octupolaire ou pseudo-octupolaire.

Ces derniers complexes centrosymétriques ou pseudo-centrosymétriques présentent une transition $S_0 \rightarrow S_1$ inactive à deux photons. En revanche, la transition $S_0 \rightarrow S_2$ est active, ce que confirment les graphiques ci-dessous. Les spectres d'absorption à deux photons exprimés par rapport à $\lambda_{\text{abs}}/2$ puis comparés aux spectres d'absorption à un photon montrent que c'est la transition ILCT qui est active.

Un complexe similaire au complexe **3** mais possédant des groupements dibutylamino à la place des groupements diphenylamino a été décrit dans le chapitre I²⁴. Ce composé a été étudié en absorption à deux photons par technique Z-scan par M. Samoc *et al.* et présente un maximum de section efficace 2200 GM à 765 nm. Ces résultats semblent difficilement comparables avec les nôtres. En effet, la technique de mesure est différente, la gamme spectrale n'est pas la même (nous n'avons pas effectué de mesure à 765 nm), seul la valeur absolue de δ_{TPA} est du même ordre de grandeur que nos résultats.

En revanche, les complexes **1** et **4** adoptent une géométrie dipolaire donc non-centrosymétrique. D'après la théorie à deux photons développée dans le chapitre I, la transition $S_0 \rightarrow S_1$ devrait être active à deux photons. Les spectres d'absorption des complexes **1** et **4** indiquent qu'elle se situe entre 500 et 600 nm soit entre 1000 et 1200 nm pour l'absorption à deux photons. Ces mesures n'ont pu être réalisées à ce jour faute d'équipement adapté.

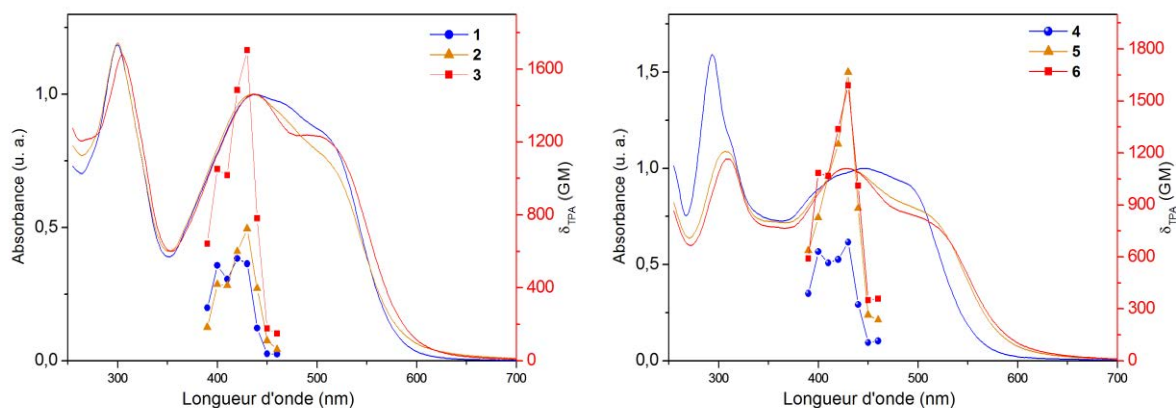


Figure 89 : Comparaison des spectres d'absorption à 1 et 2 photons des complexes a) 1-3 ; b) 4-6.

Il était important pour nous de pouvoir montrer que ces complexes comprenant seulement deux ligands pour l'absorption multiphotonique possédaient des sections efficaces importantes avant de synthétiser des complexes hétéroleptiques multifonctionnels, ce qui est effectivement le cas pour le complexe 5. Les nouveaux modèles de ligands, basés sur un motif carbazole, possèdent une structure hybride entre la **Bpy 1** et la **Bpy 2**. L'étude des propriétés ONL de ce nouveau ligand ainsi que des complexes associés pourrait permettre de comprendre la différence de comportement entre les deux séries.

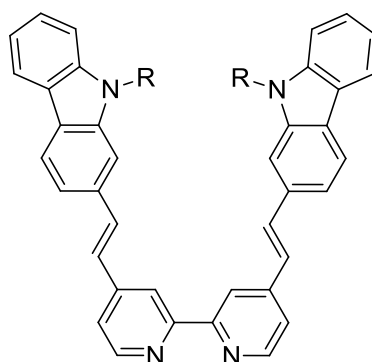


Figure 90 : Structure moléculaire du ligand carbazole envisagé.

Ces résultats des propriétés ONL des composés hétéroleptiques étaient pour nous très importants. En effet, nous savions que les complexes de ruthénium tris-bipyridines judicieusement substitués étaient de bons absorbeurs bi-photoniques, cependant, le développement de complexes de ruthénium pour des applications en stockage optiques de données en trois dimensions nécessitait l'utilisation de complexes hétéroleptiques, avec l'introduction d'un ligand photochrome. Jusqu'à maintenant les complexes hétéroleptiques n'avaient pas été étudiés en ONL du 3^{ème} ordre.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse de ligands de type 4,4'-aminoaryl-2,2'-bipyridine comprenant différents groupements aryl. Ces ligands présentent une intense fluorescence dans le vert avec des rendements quantiques élevés, Ils ont aussi montré qu'ils étaient actifs en ONL du 3^{ème} ordre avec des sections efficaces de l'ordre de 150 à 220 GM. L'introduction d'un groupement fluorène augmente significativement la section efficace à deux photons pour la **Bpy 2** mais l'insertion d'un groupement styryl supplémentaire pour **Bpy 3** ne conduit pas à une augmentation de sa section efficace.

Par la suite deux séries de complexes de ruthénium tris-bipyridines comprenant 1, 2 ou 3 de ces ligands ont été synthétisés. Ils présentent tous une large bande d'absorption dans le visible composée de bande de transition ILCT et MLCT. Un fort déplacement hyperchrome et bathochrome est observé avec l'augmentation du nombre de ligands. Ces complexes sont aussi phosphorescents avec une émission dans le rouge.

Ils ont aussi montré leur activité en absorption biphotonique avec là aussi une augmentation de la section efficace à deux photons en fonction du nombre de ligands. Par superposition des spectres d'absorptions à un et deux photons, nous avons identifié la transition ILCT comme la transition active. Il était attendu que le nombre de bipyridines substituées influence les propriétés biphotoniques des complexes. Les complexes **1** et **4** présentent des sections efficaces proches de celle des ligands. Les complexes **3** et **6** de type octupolaire exhibent des sections efficaces exaltées.

Le complexe **5** formé avec deux bipyridines substituées par des fluorènes présente une section efficace très proche du complexe octupolaire **6**. Ces résultats sont particulièrement intéressants. En effet, la mise au point de complexes de ruthénium multifonctionnels pour le stockage de données en trois dimensions nécessite l'utilisation de complexes hétéroleptiques actifs en absorption à deux photons.

Le complexe **2** présente une valeur plus modeste : l'effet d'amplification, en passant d'un complexe à ligand étendu à un complexe à 2 ligands étendus, est moins sensible dans cette série. Ces observations posent questions et pourraient être liés à des différences structurales. De nouveaux modèles à base de carbazole sont en cours d'étude pour tenter d'apporter de nouveaux éléments de discussion.

Dans le cadre de ma thèse nous avons voulu développer des complexes de ruthénium tris-bipyridine hétéroleptiques combinant photochromisme et activité ONL. Ces complexes doivent comporter deux ligands **Bpy 1-3** et un ligand photochrome de type azobenzène et donc allier bonnes sections efficaces avec photochromisme efficace. Ces résultats nous permettent d'envisager l'insertion d'un ligand fonctionnel à la place de la 2,2'-bipyridine sans perte de propriétés en absorption multiphotonique, en particulier, les bonnes sections efficaces des complexes **5** nous permettent de croire en cette idée (voir figure 91).

Pour des raisons de facilité de synthèse nous nous sommes toutefois intéressés en premier lieu aux complexes multifonctionnels formés à partir du ligand **Bpy 1** accessible en peu d'étapes à partir de produits commerciaux.

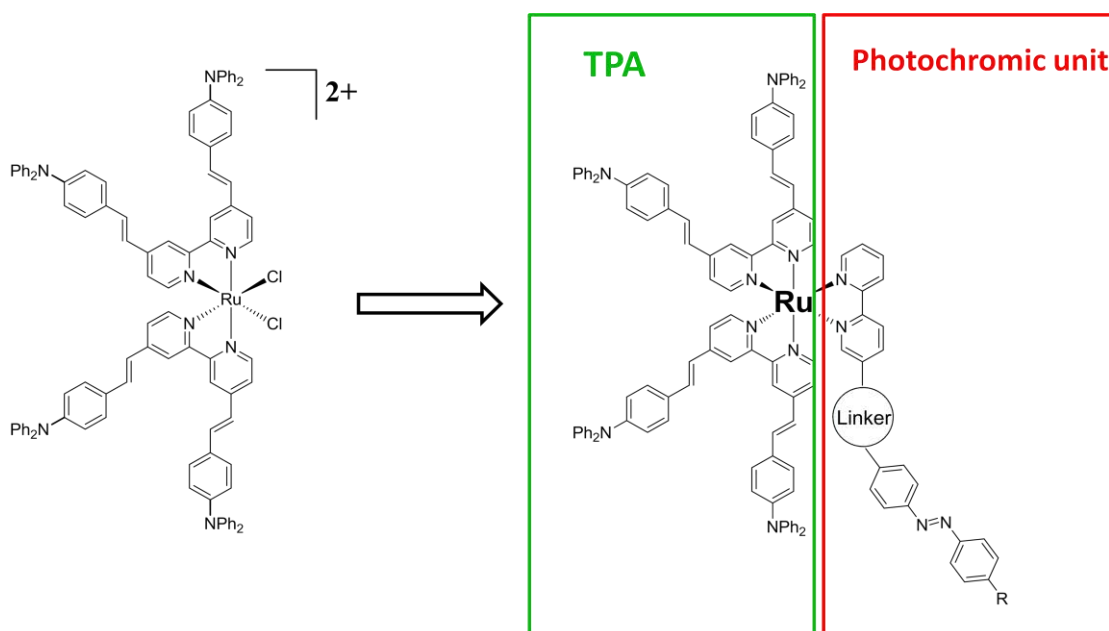


Figure 91 : Représentation d'un complexe de ruthénium hétéroleptiques comprenant un ligand azobenzène.

Avant d'entreprendre la synthèse de ces complexes multifonctionnels, il nous a importé de trouver le meilleur candidat pour jouer le rôle de photochrome dans ces édifices. Nous avons synthétisé plusieurs photochromes comportant un groupement azobenzène et leurs complexes dipolaires de ruthénium associés en faisant varier la nature du pont entre la bipyridine et l'azobenzène, leur synthèse ainsi que leurs propriétés seront décrites dans le chapitre III.

PERSPECTIVES

Les complexes **2** et **5** nous ont permis d'envisager l'insertion d'un ligand photochrome pour répondre aux exigences des matériaux pour le stockage optique de données mais il est possible d'imaginer l'insertion de ligands ayant d'autres fonctionnalités pouvant donner lieu à d'autres applications.

En particulier dans le domaine biologique nous pouvons envisager d'incorporer un ligand qui porterait un site de reconnaissance de substrats biologiques (protéines, ADN...). Cette reconnaissance pourrait induire une modification de la fluorescence à deux photons. Ce type de propriété est très recherché pour des applications en bio-imagerie.

La phosphorescence des complexes de ruthénium présente un autre intérêt médical, elle est génératrice d'oxygène singulet. Cette caractéristique peut permettre la détection et la quantification d'oxygène dans les milieux biologiques ainsi que des applications en thérapie photo-dynamique. A ce sujet un exemple de la littérature de G. Lemerrier *et. al.* montre le potentiel de complexes $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ comportant des groupements fluorène en position 5 de chacune des phénanthrolines²⁵. Ils ont montrés qu'il était possible de fonctionnaliser avec des groupements triéthylèneglycol en position 9 des motifs fluorènes permettant de rendre ces complexes compatibles avec les milieux biologiques.

Nos complexes se distinguent principalement par la présence de groupements diphenylamino en périphérie qui permettent de renforcer le transfert de charge et induisent une forte augmentation de la section efficace à deux photons. L'insertion de groupement triéthylèneglycol au sein des complexes **5** ou **6** pourrait combiner de bons rendements quantiques de phosphorescence, à de fortes sections efficaces et également d'avoir une meilleure compatibilité avec les milieux biologiques. Ces complexes pourraient donc être de bons candidats pour la thérapie photo-dynamique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Spiccia, L.; Deacon, G. B.; Kepert, C. M., Synthetic routes to homoleptic and heteroleptic ruthenium (II) complexes incorporating bidentate imine ligands. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248* (13), 1329-1341.
2. Fraser, C. L.; Anastasi, N. R.; Lamba, J. J., Synthesis of Halomethyl and Other Bipyridine Derivatives by Reaction of 4, 4'-Bis [(trimethylsilyl) methyl]-2, 2'-bipyridine with Electrophiles in the Presence of Fluoride Ion. *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62* (26), 9314-9317.
3. Lai, G.; Bu, X. R.; Santos, J.; Mintz, E. A., Reinvestigation of the Vilsmeier-Haack Formylation of Triphenylamine. *Synlett* **1997**, *1997* (11), 1275-1276.
4. van der Pol, C.; Bryce, M. R.; Wielopolski, M.; Atienza-Castellanos, C.; Guldi, D. M.; Filippone, S.; Martín, N., Energy Transfer in Oligofluorene-C60 and C60-Oligofluorene-C60 Donor-Acceptor Conjugates. *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72* (18), 6662-6671.
5. Coe, B. J.; Fielden, J.; Foxon, S. P.; Helliwell, M.; Brunschwig, B. S.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Olesiak, J.; Matczyszyn, K.; Samoc, M., Quadratic and Cubic Nonlinear Optical Properties of Salts of Diquat-Based Chromophores with Diphenylamino Substituents. *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114* (45), 12028-12041.
6. Ross, D. L.; Blanc, J., *Photochromism by cis-trans isomerization*. Wiley-Interscience: New York: 1971.
7. Maury, O.; Guégan, J.-P.; Renouard, T.; Hilton, A.; Dupau, P.; Sandon, N.; Toupet, L.; Le Bozec, H., Design and synthesis of 4, 4'- π -conjugated [2, 2']-bipyridines: a versatile class of tunable chromophores and fluorophores. *New Journal of Chemistry* **2001**, *25* (12), 1553-1566.
8. Magde, D.; Wong, R.; Seybold, P. G., Fluorescence Quantum Yields and Their Relation to Lifetimes of Rhodamine 6G and Fluorescein in Nine Solvents: Improved Absolute Standards for Quantum Yields η . *Photochemistry and photobiology* **2002**, *75* (4), 327-334.
9. Xu, C.; Webb, W. W., Measurement of two-photon excitation cross sections of molecular fluorophores with data from 690 to 1050 nm. *J. Opt. Soc. Am. B* **1996**, *13* (3), 481-491.
10. Mongin, O.; Porrès, L.; Charlot, M.; Katan, C.; Blanchard-Desce, M., Synthesis, Fluorescence, and Two-Photon Absorption of a Series of Elongated Rodlike and Banana-Shaped Quadrupolar Fluorophores: A Comprehensive Study of Structure-Property Relationships. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13* (5), 1481-1498.
11. Todescato, F.; Fortunati, I.; Carlotto, S.; Ferrante, C.; Grisanti, L.; Sissa, C.; Painelli, A.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Roberto, D., Dimers of polar chromophores in solution: role of excitonic interactions in one- and two-photon absorption properties. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (23), 11099-11109.
12. Toro, C.; De Boni, L.; Yao, S.; Belfield, K. D.; Hernández, F. E., Photophysical Characterization of a Highly Conjugated Bipyridyl-Based Dye Synthesized by a Unique Two-Step Approach. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (39), 12185-12190.
13. (a) Steel, P. J.; Constable, E. C., Synthesis, spectroscopy, and electrochemistry of homo- and heteroleptic ruthenium (II) complexes of new pyrazole-containing bidentate ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, (4), 1389-1396; (b) Liu, C. F.; Liu, N. C.; Bailar Jr, J. C., A Specific Synthesis for Bis (bipyridine) ruthenium Compounds. *Inorganic Chemistry* **1964**, *3* (8), 1197-1198; (c) Wallace, W. M.; Hoggard, P. E., A simple photochemical synthesis of some bis (bipyridyl) ruthenium (II) complexes. *Inorganic Chemistry* **1979**, *18* (10), 2934-2935; (d) Sullivan, B.; Salmon, D.; Meyer, T., Mixed phosphine 2, 2'-bipyridine complexes of ruthenium. *Inorganic Chemistry* **1978**, *17* (12), 3334-3341; (e) Black, D. S. C.; Deacon, G.; Thomas, N., Ruthenium carbonyl complexes. I. Synthesis of [Ru (CO) ₂ (bidentate) ₂] ²⁺ complexes. *Australian Journal of Chemistry* **1982**, *35* (12), 2445-2453; (f) Rutherford, T. J.; Reitsma, D. A.; Keene, F. R., Stereochemistry in tris (bidentate ligand) ruthenium (II) complexes containing unsymmetrical polypyridyl ligands. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1994**, (24), 3659-3666.

14. Freedman, D. A.; Evju, J. K.; Pomije, M. K.; Mann, K. R., Convenient Synthesis of Tris-Heteroleptic Ruthenium(II) Polypyridyl Complexes. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40* (22), 5711-5715.
15. Thomas, N. C.; Deacon, G. B.; Llobet, A.; Meyer, T. J., Tris(Bidentate)Ruthenium(II) Bis[Hexafluorophosphate] Complexes. In *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc.: 2007; pp 107-110.
16. Strouse, G. F.; Anderson, P. A.; Schoonover, J. R.; Meyer, T. J.; Keene, F. R., Synthesis of polypyridyl complexes of ruthenium (II) containing three different bidentate ligands. *Inorganic Chemistry* **1992**, *31* (14), 3004-3006.
17. Seddon, E. A.; Seddon, K. R.; Clark, R. J., *The chemistry of ruthenium*. Elsevier Amsterdam: 1984; Vol. 251.
18. Hesek, D.; Inoue, Y.; Everitt, S. R.; Ishida, H.; Kunieda, M.; Drew, M. G., Novel synthetic routes to several new, differentially substituted ruthenium tris (4, 4'-disubstituted-2, 2'-bipyridine) complexes. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39* (2), 308-316.
19. Maury, O.; Viau, L.; Sénéchal, K.; Corre, B.; Guégan, J. P.; Renouard, T.; Ledoux, I.; Zyss, J.; Le Bozec, H., Synthesis, Linear, and Quadratic-Nonlinear Optical Properties of Octupolar D3 and D2d Bipyridyl Metal Complexes. *Chemistry-a European Journal* **2004**, *10* (18), 4454-4466.
20. Suzuki, K.; Kobayashi, A.; Kaneko, S.; Takehira, K.; Yoshihara, T.; Ishida, H.; Shiina, Y.; Oishi, S.; Tobita, S., Reevaluation of absolute luminescence quantum yields of standard solutions using a spectrometer with an integrating sphere and a back-thinned CCD detector. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11* (42), 9850.
21. Le Boudier, T.; Maury, O.; Bondon, A.; Costuas, K.; Amouyal, E.; Ledoux, I.; Zyss, J.; Le Bozec, H., Synthesis, Photophysical and Nonlinear Optical Properties of Macromolecular Architectures Featuring Octupolar Tris(bipyridine) Ruthenium(II) Moieties: Evidence for a Supramolecular Self-Ordering in a Dendritic Structure. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (40), 12284-12299.
22. Girardot, C.; Lemerrier, G.; Mulatier, J.-C.; Chauvin, J.; Baldeck, P.; Andraud, C., Novel ruthenium (II) and zinc (II) complexes for two-photon absorption related applications. *Dalton Transactions* **2007**, (31), 3421-3426.
23. Coe, B. J.; Fielden, J.; Foxon, S. P.; Brunschwig, B. S.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Samoc, A.; Samoc, M., Combining very large quadratic and cubic nonlinear optical responses in extended, tris-chelate metallochromophores with six π -conjugated pyridinium substituents. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (10), 3496-3513.
24. Feuvrie, C.; Maury, O.; Le Bozec, H.; Ledoux, I.; Morrall, J. P.; Dalton, G. T.; Samoc, M.; Humphrey, M. G., Nonlinear optical and two-photon absorption properties of octupolar tris (bipyridyl) metal complexes. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111* (37), 8980-8985.
25. Boca, S. C.; Four, M.; Bonne, A.; Van Der Sanden, B.; Astilean, S.; Baldeck, P. L.; Lemerrier, G., An ethylene-glycol decorated ruthenium (II) complex for two-photon photodynamic therapy. *Chemical Communications* **2009**, (30), 4590-4592.

PARTIE EXPERIMENTALE

GENERALITES

Solvants et réactifs

Les produits commerciaux employés proviennent pour la plupart des sociétés Sigma-Aldrich, Acros, Alfa Aesar, Strem Chemical, et sont utilisés sans purification préalable.

Les solvants, lorsqu'ils n'ont pas été utilisés tels quels, ont été séchés et distillés sous argon suivant les méthodes usuelles :

- Tetrahydrofurane (THF), diéther (Et₂O) sur sodium/benzophénone.
- Pentane (C₅H₁₂), dichlorométhane (CH₂Cl₂), triéthylamine (NEt₃), diisopropylamine (i-Pr₂NH) sur CaH₂.
- Diméthylsulfoxyde (DMSO), diméthylformamide (DMF) sur eux-mêmes.

Caractérisations des produits

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Pour les caractérisations par résonance magnétique nucléaire, nous avons utilisés les machines suivantes :

- Spectromètre de résonance magnétique nucléaire BRUKER Avance III 400 (400 MHz pour le proton, 100,7 MHz pour le carbone 13 et 162 MHz pour le phosphore 31) du centre régional de mesures physiques de l'Ouest (CRMPO) ou du laboratoire Organométallique: Matériaux et Catalyses (OMC).
- Spectromètre de résonance magnétique nucléaire BRUKER Avance I 500 (500 MHz pour le proton, 125,8 MHz pour le carbone 13 et 202,5 MHz pour le phosphore 31).
- Spectromètre de résonance magnétique nucléaire BRUKER Avance I 300 (300 MHz pour le proton, 75,5 MHz pour le carbone 13 et 121,5 MHz pour le phosphore 31).

Les déplacements chimiques δ sont exprimés en parties par million (ppm) :

a) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence interne pour la RMN du proton et du carbone 13.

Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz (Hz) ; pour décrire la multiplicité des signaux, les abréviations suivantes ont été utilisées : **s** singulet, **d** doublet, **t** triplet, **q** quadruplet, **qt** quintuplet, **m** multiplet, **dd** doublet de doublet, **dt** doublet de triplet, **dq** doublet de quadruplet.

Les spectres ont été réalisés en solution dans des solvants deutérés : CDCl₃, CD₂Cl₂, CD₃CN, d₆-DMSO, d₈-THF, CD₃OH.

Spectrométrie de masse (MS)

Les spectres de masse ont été réalisés au sein du Centre Régional de mesures physiques de l'Ouest (CRMPO).

VARIAN MAT 311 - Source impact électronique (EI)

Spectromètre de masse haute résolution à double focalisation VARIAN MAT 311 (géométrie BE de NIER-JOHNSON inversée) du centre régional de mesures physiques de l'Ouest. L'énergie du faisceau électronique est de 70 eV, l'intensité du courant d'émission de 300 μ A et la tension d'accélération des ions est de 3 kV.

Les composés sont généralement introduits à l'aide de la canne d'introduction directe, la température du creuset est indiquée dans chaque cas. La précision obtenue sur la mesure de la masse précise des ions est de 4 chiffres significatifs (attribution de la formule brute). La liste des principaux ions fragments est indiquée

La détermination des masses précises est réalisée par peak-matching en utilisant le perfluorokérosène (PFK) comme référence interne. La masse de l'électron n'est pas prise en considération.

Micromass ZABSpecToF

Source electrospray (ESI)

Spectromètre de masse haute résolution MS/MS ZABSpecToF de Micromass possédant une géométrie EBEoToF (Secteurs magnétique et électriques avec temps de vol orthogonal) du centre régional de mesures physiques de l'Ouest (CRMPO).

La tension d'accélération des ions est de 4 kV.

La détermination des masses précises est réalisée par balayage du champ électrique en utilisant les ions du polyéthylèneglycol (PEG) comme référence interne. La précision obtenue est inférieure à 5 ppm. La masse de l'électron n'est pas prise en considération.

Source LSIMS (Liquid Secondary Ion Mass Spectrometry)

Spectromètre de masse haute résolution MS/MS ZABSpecToF de Micromass possédant une géométrie EBEoToF (Secteurs magnétique et électriques avec temps de vol orthogonal) du centre régional de mesures physiques de l'Ouest (CRMPO).

La détermination des masses précises est réalisée par balayage du champ électrique en utilisant les ions du polyéthylèneglycol (PEG) comme référence interne. La précision obtenue est inférieure à 5 ppm. La masse de l'électron n'est pas prise en considération.

Waters Q-TOF 2 – Source electrospray (ESI)

Spectromètre de masse Waters Q-TOF 2 possédant une géométrie QqoToF (quadripôles en ligne suivi d'un temps de vol orthogonal).

La tension d'accélération des ions est de 2-3 kV.

La détermination des masses précises est réalisée par calibration du TOF en utilisant les ions du polyéthylèneglycol (PEG) comme référence externe et par l'application d'une lockmass sur un ion connu (phtalate ou autre) comme référence interne si nécessaire. La précision obtenue est inférieure à 5 ppm. La masse de l'électron n'est pas prise en considération.

Bruker MicrO-TOF Q II

Source electrospray (ESI)

Spectromètre de masse Bruker MicrOTOF-Q II possédant une géométrie QqoaTOF (quadripôles en ligne suivi d'un temps de vol orthogonal).

La tension d'accélération des ions est de 4-5 kV.

La détermination des masses précises est réalisée par calibration du TOF en utilisant les ions des clusters du formate de sodium (pour des $m/z < 1500$) ou les ions du tuning-mix (pour des $m/z < 3000$) comme référence externe et par l'application d'une lockmass sur un ion connu (phtalate ou autre) comme référence interne si nécessaire. La précision obtenue est inférieure à 3 ppm. La masse de l'électron est prise en considération.

Les spectres MS/MS sont obtenus à l'aide du second analyseur à temps de vol (TOF) en prenant l'argon comme gaz de collision.

Source APCI en infusion

Spectromètre de masse Bruker MicrOTOF-Q II possédant une géométrie QqoaTOF (quadripôles en ligne suivi d'un temps de vol orthogonal).

La tension d'accélération des ions est de 4-5 kV.

L'intensité de l'aiguille corona est de 4 μ A.

La détermination des masses précises est réalisée par calibration du TOF en utilisant les ions des clusters du formate de sodium (pour des $m/z < 1500$) ou les ions du tuning-mix (pour des $m/z < 3000$) comme référence externe et par l'application d'une lockmass sur un ion connu (phtalate ou autre) comme référence interne si nécessaire. La précision obtenue est inférieure à 3 ppm. La masse de l'électron est prise en considération.

Les spectres MS/MS sont obtenus à l'aide du second analyseur à temps de vol (TOF) en prenant l'argon comme gaz de collision.

Source APCI en introduction directe (produit seul vaporisé)

Spectromètre de masse Bruker MicrOTOF-Q II possédant une géométrie QqoaTOF (quadripôles en ligne suivi d'un temps de vol orthogonal).

La tension d'accélération des ions est de 4-5 kV.

L'intensité de l'aiguille corona est de 4 μ A.

La détermination des masses précises est réalisée par calibration du TOF en utilisant les ions du polyéthylèneglycol (PEG) comme référence externe et interne si nécessaire. La précision obtenue est inférieure à 3 ppm. La masse de l'électron est prise en considération.

Les spectres MS/MS sont obtenus à l'aide du second analyseur à temps de vol (TOF) en prenant l'argon comme gaz de collision.

Calcul de la précision de mesure

La précision de mesure est un chiffre sans dimension exprimée en partie par million (ppm).

Précision (ppm) = $10^6 \cdot |m/z \text{ théorique} - m/z \text{ trouvé}| / m/z \text{ théorique}$

Analyse élémentaire

Les microanalyses ont été réalisées au laboratoire de microanalyse du CRMPO à l'aide d'un Microanalyseur Flash EA1112 CHNS/O Thermo Electron.

Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre de type KONTRON UVIKON 9413 ou Cary 500 ou SPECTOR 205.

Spectroscopie d'émission

Les spectres d'émission ont été enregistrés sur un spectrofluorimètre PTI C 60 ou un FLS920 Series.

Les rendements quantiques de luminescence ont été déterminés par comparaison avec la fluorescéine dans la soude 0.1 M ($\Phi_{\text{ref}} = 0.9$)^h ou Ru(bpy)₃Cl₂ dans l'eau ou l'acétonitrile ($\Phi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.063$; $\Phi_{\text{CH}_3\text{CN}} = 0.094$)ⁱ. La relation utilisée pour le calcul, valable uniquement en solution diluée ($DO \approx 0.1$), est la suivante :

$$\Phi_X = \Phi_{\text{ref}} \cdot [A_X / A_{\text{ref}}] \cdot [DO_{\text{ref}} / DO_X] \cdot [\eta_X^2 / \eta_{\text{ref}}^2]$$

A = aire du spectre de luminescence,

DO = densité optique,

η = indice de réfraction du solvant utilisé,

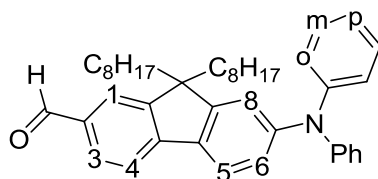
X = échantillon étudié,

Ref = référence utilisé.

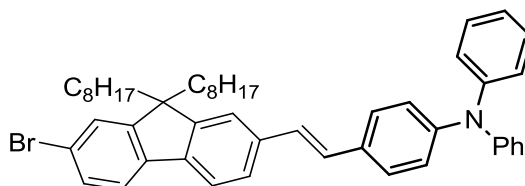
^h D. Magde, R. Wong, P. G. Seybold, *Photochemistry and photobiology* **2002**, 75 (4), 327-334.

ⁱ K. Suzuki, A. Kobayashi, S. Kaneko, K. Takehira, T. Yoshihara, H. Ishida, Y. Shiina, S. Oishic and S. Tobita, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 9850-9860.

SYNTHESE DES PRODUITS

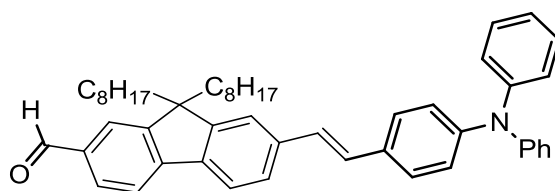
7-(diphenylamino)-9,9-di-*n*-octyl-9H-fluorene-2-carbaldehyde (**2**).

A mixture of 2-bromo-7-formyl-9,9-di-*n*-octylfluorene **9** (1.411 g, 2.84 mmol), diphenylamine (847 mg, 5.0 mmol), Pd(OAc)₂ (20 mg, 0.09 mmol), P(*t*-Bu)₃ (40 mg, 0.123 mmol), Cs₂CO₃ (1.627 g, 8.04 mmol) in toluene (10 mL) was stirred at 90 °C under argon for 2 days. After cooling to room temperature, saturated ammonium chloride (20 mL) was added to the reaction solution which was extracted with ethyl acetate and subjected to a flash column chromatography (silica gel, pentane/methylene chloride 8:2). Greenish-yellow oil was obtained (1.16 g, 70%). ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 10.08 (s, 1H, CHO), 7.92 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H, **8**-H), 7.86 (dd, *J* = 1.3, 7.8 Hz, 1H, **3**-H), 7.75 (d, 7.8 Hz, 1H, **5**-H), 7.66 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, **4**-H), 7.30 (t, *J* = 7.9 Hz, 4H, **σ**-Ar), 7.23 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, **1**-H), 7.22 (ddd, *J* = 7.9, 7.4, 1.0 Hz, 4H, **m**-Ar), 7.11 (dd, *J* = 8.3, 2.0 Hz, 1H, **6**-H), 7.10 (td, *J* = 7.4, 1.0 Hz, 2H, **p**-Ar), 2.1-1.9 (m, 4H), 1.4-1.1 (m, 20H), 0.91 (t, *J* = 5.7 Hz, 6H), 0.85-0.65 (m, 4H). ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ 192.7, 153.8, 151.4, 149.0, 147.7, 147.5, 134.7, 134.1, 130.8, 129.4, 124.5, 123.2, 122.9, 122.8, 121.8, 119.2, 118.32, 55.2, 40.1, 31.8, 30.1, 30.0, 29.3, 23.9, 22.7, 14.2. Anal. Found: C, 86.20; H, 8.86; N, 2.40. C₄₂H₅₁NO Calc.: C, 86.10; H, 8.77; N, 2.39. *m/z* (Zabspec-TOF) 586.4050 ; ([M+H]⁺, C₄₂H₅₂NO requires 586.4049).

2-bromo-7-(*N,N*-diphenyl-4-vinylaniline)-9,9-dioctyl-9H-fluorene (**12**).

Under argon, *t*-BuOK (1.17 g, 10.4 mmol) in 50 mL of THF was added dropwise to a solution of 7-bromo-9,9-dioctyl-9H-fluorene-2-carbaldehyde **9** (3.48 g, 7.0 mmol) and diethyl-4-diphenylaminobenzylphosphonate **11** (2.76 g, 7.0 mmol) in 100 mL of THF. The reaction mixture was stirred at room temperature for 2 days. The solution was extracted with methylene chloride and water. The organic phase is dried and solvents were removed in vacuo. The pure product was obtained after column chromatography on silica gel, with Pentane/CH₂Cl₂ 1:1 as eluent, as yellow solid (2.95 g, 57%). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7.66 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.53 (m, 1H), 7.50-7.40 (m, 6H), 7.31-7.24 (m, 4H), 7.15-7.02 (m, 10H), 1.99 (m, 4H), 1.25-1.10 (m, 20H), 0.82 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H), 0.63 (m, 4 H). ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ 153.40, 151.09, 147.76, 147.53, 140.12, 139.67, 137.26, 131.80, 130.16, 129.49, 127.99, 127.69, 127.51, 126.32, 125.70, 124.72, 123.77, 123.25, 121.13, 121.09, 120.75, 120.16, 55.54, 40.53, 31.98, 30.16, 29.65, 29.41, 23.89, 22.80, 14.28.

7-(N,N-diphenyl-4-vinylaniline)-9,9-dioctyl-9H-fluorene-2-carbaldehyde (3).

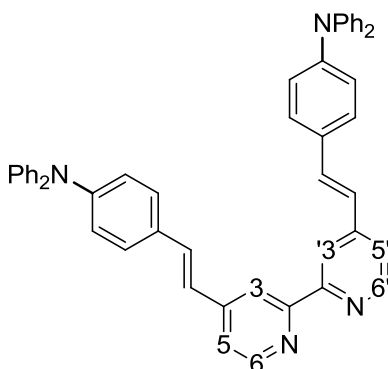


Under argon and at -78°C , *n*-BuLi (1.9 M, 2.32 mL, 4.4 mmol) was slowly added to a solution of 2-bromo-7-(N,N-diphenyl-4-vinylaniline)-9,9-dioctyl-9H-fluorene **12** (2.95g, 4.0mmol) in 40 mL of freshly distilled and degassed THF. After 30 min at -78°C and 30 min at -10°C , distilled DMF (4 mL, 8.0 mmol) was added at -78°C . The result solution was stirred during 12 h at room temperature. Solvents were evaporated and the crude product was subjected to alumina column (pentane/ CH_2Cl_2 9:1). The pure product was obtained as a yellow oil (320 mg, 25 %). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 10.06 (s, 1H), 7.85 (m, 2H), 7.81 (m, 1H), 7.74 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.52 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.43 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.28 (m, 4H), 7.20-7.02 (m, 10H), 2.03 (m, 4H), 1.24-0.98 (m, 20H), 0.80 (t, J = 7.15 Hz, 6H), 0.6 (m, 4H). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ 191.92, 152.80, 151.72, 147.57, 147.51, 147.19, 139.01, 138.40, 135.34, 131.33, 130.15, 129.29, 128.48, 127.35, 126.98, 125.69, 124.62, 124.51, 123.27, 123.18, 121.12, 120.65, 119.79, 55.24, 40.19, 31.75, 29.91, 29.20, 29.16, 23.79, 22.57, 13.81. Anal. found: C, 87.58; H, 8.55; N, 1.93. $\text{C}_{50}\text{H}_{57}\text{NO}$ Calc.: C, 87.29; H, 8.35; N, 2.04. m/z (Zabspec-TOF) 726.4058, 710.4332, 687.4421 ; ($[\text{M}+\text{K}]^+$, $\text{C}_{50}\text{H}_{57}\text{NOK}$ requires 726.4071). ($[\text{M}+\text{Na}]^+$, $\text{C}_{50}\text{H}_{57}\text{NONa}$ requires 710.4332). M^+ , $\text{C}_{50}\text{H}_{57}\text{NOK}$ requires 687.4434).

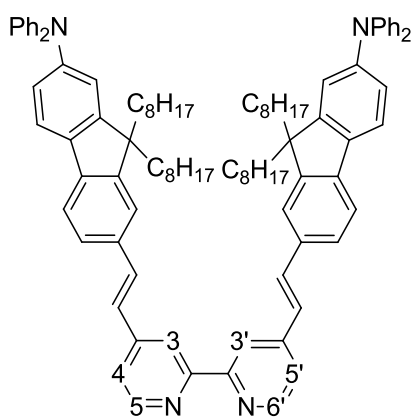
General synthetic procedure for Wadsworth Horner-Emmons reaction.

Under argon, *t*-BuOK (4.0 mmol) in 20 mL of THF was added dropwise to a solution of the corresponding aldehyde (2.05 mmol) and 4,4'-diphosphonate-2,2'-bipyridine **6** (1.0 mmol) in 20 mL of THF. The reaction mixture was stirred at room temperature for 1 night. The solution was extracted with methylene chloride and the solvents were removed in vacuo and purified. Representative examples are described below.

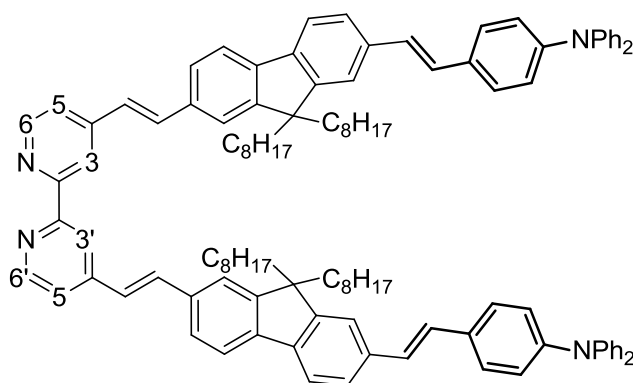
Bpy-1.



The pure product was obtained after column chromatography on silica gel, with CH_2Cl_2 as eluent, as a yellow solid (640 mg, 92%). ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) : δ 8.65 (d, J = 4.8 Hz, 2H, **6,6'**-bpy), 8.52 (s, 2H, **3,3'**-bpy), 7.43 (d, J = 8.0 Hz, 4H, Ar-H), 7.41 (d, J = 16.0 Hz, 2H, CH=CH), 7.36 (d, J = 4.8 Hz, 2H, **5,5'**-bpy), 7.31 (d, J = 8.0 Hz, 4H, Ar-H), 7.27 (m, 8H, *m*-Ar), 7.13 (d, J = 8.0 Hz, 8H, σ -Ar), 7.07 (t, J = 8.0 Hz, 4H, *p*-Ar), 7.01 (d, J = 16.0 Hz, 2H, CH=CH). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) : δ 156.5, 149.4, 148.4, 147.3, 146.1, 132.8, 130.0, 129.3, 128.0, 124.9, 124.1, 123.4, 122.8, 120.8, 118.0. Anal. found: C, 87.35; H, 8.47; N, 4.18. $\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{N}_4$ Calc.: C, 87.36; H, 8.40; N, 4.24. m/z (Zabspec-TOF) 1319.8803 ; ($[\text{M}+\text{H}]^+$, $\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{N}_4$ requires 1319.8803).

Bpy-2.

The pure product was obtained after column chromatography on silica gel, with CH_2Cl_2 as eluent, as a yellow solid (1.16 g, 88%). ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) : δ 8.72 (d, J = 6 Hz, 2H, **6,6'**-bpy), 8.71 (s, 2H, **3,3'**-bpy), 7.70 (d, J = 7.8 Hz, 2H, Fluo-H), 7.66 (d, J = 8.6 Hz, 2H, Fluo-H), 7.64 (d, J = 8.6 Hz, 2H, Fluo-H), 7.62 (d, J = 16.1 Hz, 2H, CH=CH), 7.61 (d, J = 7.8 Hz, 2H, Fluo-H), 7.50 (d, J = 6 Hz, 2H, **5,5'**-bpy), 7.32 (t, J = 7.8 Hz, 8H, *m*-Ar), 7.28 (d, J = 16.1 Hz, 2H, CH=CH), 7.22 (s, 2H, Fluo-H), 7.19 (d, J = 7.8 Hz, 8H, *o*-Ar), 7.09 (t, J = 7.8 Hz, 4H, *p*-Ar), 7.07 (s, 2H, Fluo-H), 1.99 (m, 8H), 1.4-1.1 (m, 40H), 0.90 (t, J = 7.1 Hz, 12H), 0.76 (m, 8H). ^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2) : δ 156.5, 152.6, 151.3, 149.5, 147.9, 147.6, 145.9, 141.9, 135.6, 134.5, 133.7, 129.2, 126.5, 125.0, 123.9, 123.3, 122.6, 121.2, 120.7, 120.5, 119.3, 119.2, 117.9, 55.0, 40.2, 31.8, 30.0, 29.3, 29.2, 23.9, 22.6, 13.9. Anal. found: C, 87.63; H, 8.33; N, 4.25. $\text{C}_{96}\text{H}_{110}\text{N}_4$ Calc.: C, 87.36; H, 8.40; N, 4.24; m/z (Zabspec-TOF) 1319.8776, 1318.8716; $[(\text{M}+\text{H})]^+$, $\text{C}_{96}\text{H}_{111}\text{N}_4$ requires 1319.8803; M^+ , $\text{C}_{96}\text{H}_{110}\text{N}_4$ requires 1318.8725).

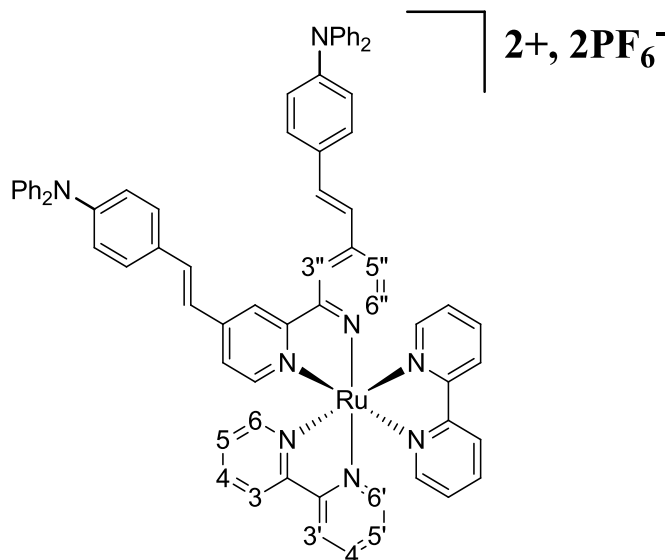
Bpy-3.

The pure product was obtained after column chromatography on silica gel, with CH_2Cl_2 as eluent, as a yellow solid (1.19 g, 78%). ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) : δ 8.71 (d, J = 5.0 Hz, 2H, **6,6'**-py), 8.69 (s, 2H, **3,3'**-py), 7.76 (d, 2H, Fluo-H), 7.74 (d, 2H, Fluo-H), 7.65 (s, 2H, Fluo-H), 7.63 (d, 2H, Fluo-H), 7.62 (d, J = 16.0 Hz, 2H, CH=CH), 7.56 (s, 2H, Fluo-H), 7.54 (d, J = 5.1 Hz, 2H, Fluo-H), 7.51 (d, J = 5.0 Hz, 2H, **5,5'**-py), 7.47 (d, J = 8.5 Hz, 4H, Ar-H), 7.32 (m, 8H, *m*-Ar), 7.30 (d, J = 16.0 Hz, 2H, CH=CH), 7.17 (d, 4H, CH=CH), 7.16 (m, 8H, *o*-Ar), 7.09 (m, 4H, *p*-Ar), 7.08 (d, 4H, Ar-H), 2.10 (m, 8H), 1.30-1.10 (m, 40H), 0.83 (t, J = 6.9 Hz, 12H), 0.71 (m, 8H). ^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2) : δ 151.81, 151.70, 149.56, 147.57, 147.37, 145.87, 141.82, 140.10, 137.03, 135.24, 131.64, 129.28, 127.62, 127.25, 125.41, 124.55, 123.87, 123.43, 123.10, 121.35, 120.79, 120.53, 120.06, 119.90, 118.00, 55.06, 40.40, 31.79, 30.01, 29.24, 29.21, 23.85, 22.59, 13.81. m/z (Zabspec-TOF) 1523.9742; $[(\text{M}+\text{H})]^+$, $\text{C}_{112}\text{H}_{123}\text{N}_4$ requires 1523.9742). 1522.9671; M^+ , $\text{C}_{112}\text{H}_{122}\text{N}_4$ requires 1522.9664).

General synthetic procedure for $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Bpy})(\text{PF}_6)_2$.

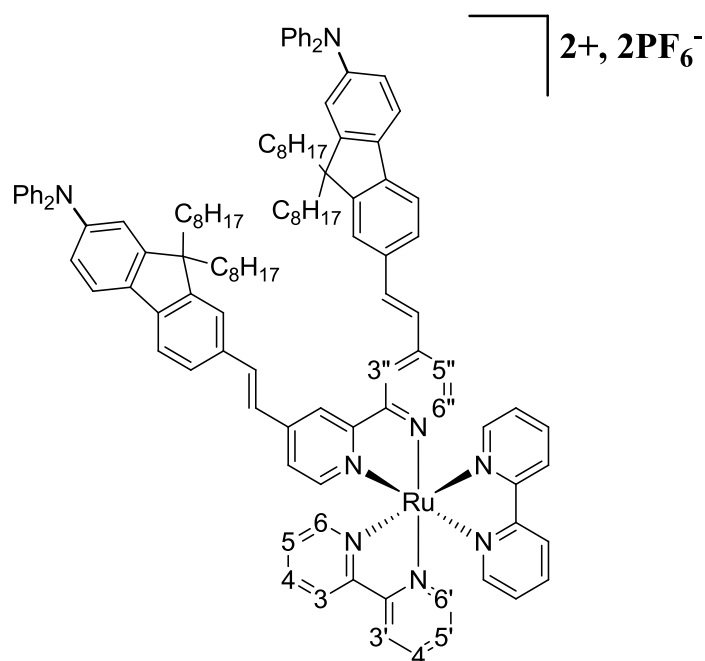
Cis-bis-chloro,bis-(2,2'-bipyridine)-Ruthenium(II) (0.1 mmol) and corresponding bipyridine (0.1 mmol) were dissolved in 10 mL of a degassed mixture of ethanol/water (8:2) and heat at reflux for 3 h. After cool down to room temperature, 30 mL of water and 10 mL of KPF_6 saturated solution were added. The precipitate was filtered. The red solid was dried under vacuum.

$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Bpy-1})(\text{PF}_6)_2$ (**1**).



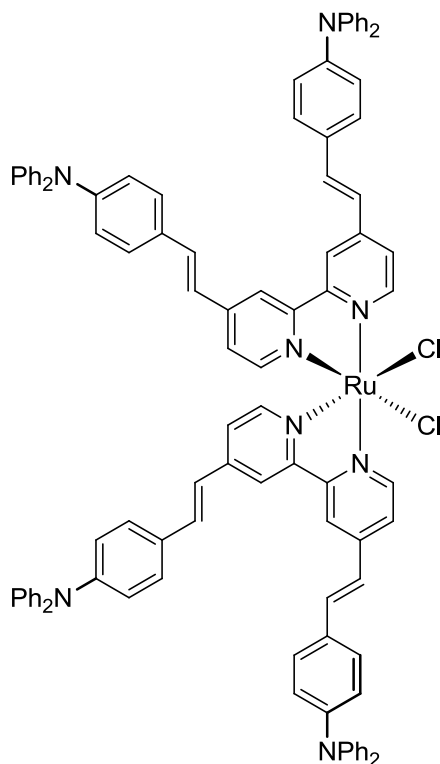
The pure product was obtained after column chromatography on silica gel, with $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{KNO}_{3\text{sat}}$ (95:5:0.5) as eluent, as red solid (89 mg, 64%). ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz) : δ 8.52 (s, 2H, **3''**-py), 8.47 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, **3,3'**-py), 8.08 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H, **4,4'**-py), 7.85 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H, **6**-py), 7.75 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H, **6'**-py), 7.55 (d, $J = 16.1$ Hz, 2H, CH=CH), 7.50 (m, 8H, **m**-Ar), 7.48 (m, 5H, **5,5'**-py et **6''**-py), 7.42 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H, **5''**-py), 7.33 (m, 8H, **σ** -Ar), 7.15 (m, 4H, **p**-Ar), 7.10 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H, Ar-H), 7.09 (d, $J = 16.1$ Hz, CH=CH), 7.04 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H, Ar-H).

$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Bpy-2})(\text{PF}_6)_2$ (**4**).



The pure product was obtained after column chromatography on silica gel, with $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{KNO}_{3\text{sat}}$ (95:5:0.5) as eluent, as red solid (99 mg, 52%). ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) : δ 8.60 (d, J = 1.5 Hz, 2H, **3''**-py), 8.50 (d, J = 8.0 Hz, 4H, **3,3'**-py), 8.12 (td, J = 8.1, 1.3 Hz, 4H, **4,4'**-py), 7.90 (d, J = 5.1 Hz, 2H, **6**-py), 7.78 (d, J = 5.1 Hz, 2H, **6'**-py), 7.72 (d, J = 16.1 Hz, 2H, CH=CH), 7.73-7.65 (m, 6H, fluo-H), 7.64 (d, J = 8.2 Hz, 2H, fluo-H), 7.63 (d, J = 6.1 Hz, 2H, **6''**-py), 7.57 (dd, J = 6.1, 1.7 Hz, 2H, **5''**-py), 7.52 (td, J = 7.4, 5.9 Hz, 4H, **5,5'**-py), 7.35 (d, J = 16.1 Hz, 2H, CH=CH), 7.31 (dd, J = 8.3, 7.5 Hz, 8H, **m**-Ar), 7.18 (d, J = 1.9 Hz, 2H, fluo-H), 7.16 (d, J = 7.6 Hz, 8H, **σ** -Ar), 7.08 (t, J = 7.4 Hz, 4H, **p**-Ar), 7.06 (dd, J = 8.2, 1.9 Hz, 2H, fluo-H), 1.96 (m, 8H), 1.30-1.10 (m, 40H), 0.86 (td, J = 7.1, 2.3 Hz, 12H), 0.70 (m, 8H). ^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2) : δ 156.8, 156.8, 156.7, 152.8, 151.5, 151.2, 151.2, 150.7, 148.0, 147.8, 147.8, 147.4, 143.2, 137.9, 137.9, 137.8, 135.1, 133.4, 129.1, 128.0, 127.9, 127.3, 124.1, 124.1, 124.0, 123.1, 122.7, 122.1, 121.7, 120.7, 120.7, 119.4, 118.8, 55.1, 40.1, 31.7, 29.9, 29.3, 29.2, 23.9, 22.6, 13.8. Anal. found: C, 66.61; H, 6.10; N, 5.24. $\text{C}_{116}\text{H}_{126}\text{N}_8\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Ru}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ Calc C, 66.66; H, 6.12; N, 5.32. m/z (Zabspec-TOF) 866.4572, 1877.8761 (C^{++} , $\text{C}_{116}\text{H}_{126}\text{N}_8\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Ru}$ requires 866.4569, $[\text{C}^{++}, \text{PF}_6]^{+}$, $\text{C}_{116}\text{H}_{126}\text{N}_8\text{F}_6\text{PRu}$ requires 1877.8785).

$\text{Ru}(\text{Bpy-1})_2\text{Cl}_2$.



$\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ (968 mg, 2 mmol), **Bpy-1** (4.15 g, 6 mmol) and LiCl (848 mg, 20 mmol) were dissolved in 30 mL of freshly distilled and degassed DMF. The solution was stirred at reflux overnight. After cool down to room temperature, 200 mL of acetone was added and the solution was put in the freezer for 2 h. The green precipitate was filtered and washed with acetone until filtrate was colorless; then, the precipitate was filtered with water and Et_2O . The product was obtained as a green powder (3.12 g, 69%). ^1H & ^{13}C NMR can't be done, it's a paramagnetic complex. Anal. found: C, 74.38; H, 4.89; N, 6.79. $\text{C}_{100}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{Cl}_2\text{Ru}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Calc C, 74.34; H, 5.12; N, 6.94. m/z (Zabspec-TOF) 1560.4588 ; (M^{+} , $\text{C}_{100}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{Cl}_2\text{Ru}$ requires 1560.4608).

General synthetic procedure for Ru(bpy)(Bpy)₂(PF₆)₂.

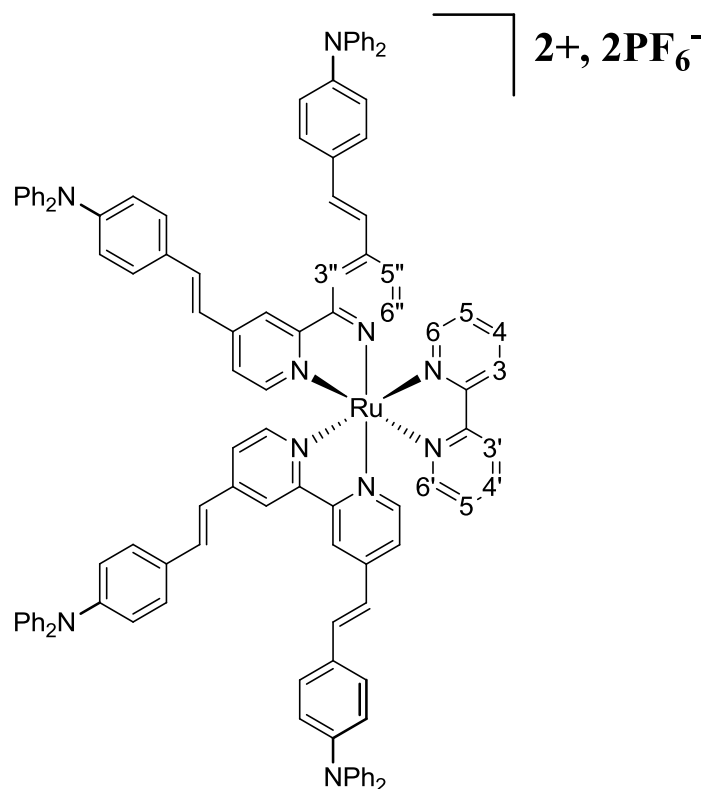
First Method :

Dichloro(p-cymène)ruthenium(II) dimer (61.2 mg, 0.1 mmol) and 2,2'-bipyridne (31.2 mg, 0.2 mmol) were dissolved in 20 mL of freshly distilled and degassed DMF. The mixture was heated à 80 °C during 4 h. Then, corresponding substituted 2,2'-bipyridine (**Bpy-1** or **Bpy-2**) (0.4 mmol) was added. The solution was stirred at reflux overnight. After cool down to room temperature, 10 mL of aqueous saturated KPF₆ solution and 50 mL of water were added. The precipitate was filtered and washed with water and Et₂O.

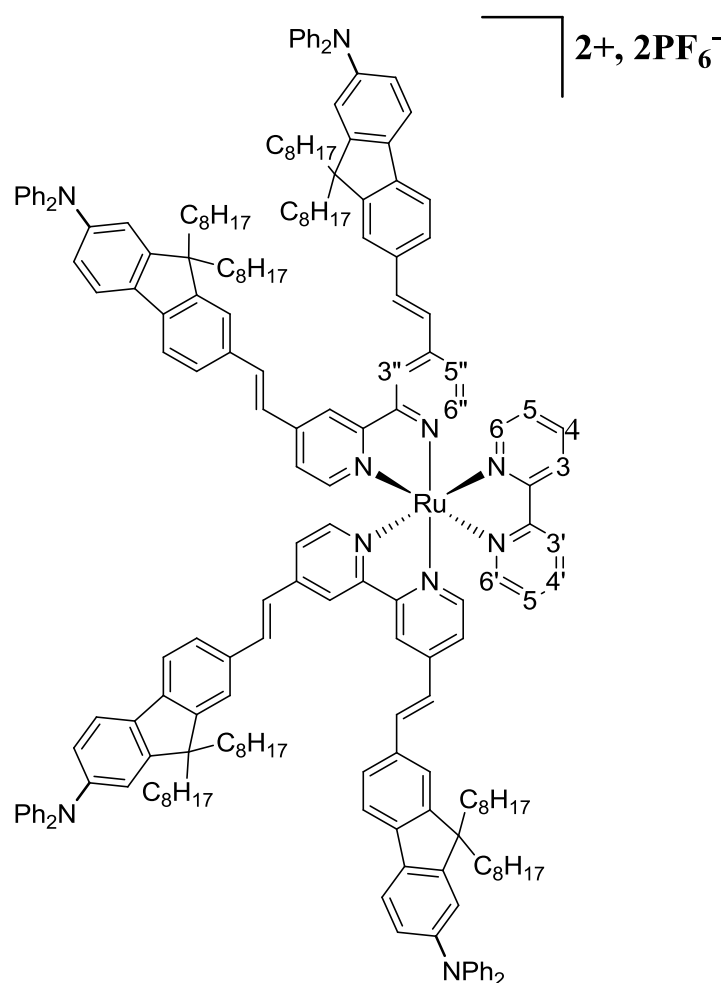
Second Method :

Ru(**Bpy-1**)₂Cl₂ (156 mg, 0.1 mmol) and 2,2'-bipyridine (16 mg, 0.105 mmol) were dissolved in 10 mL of a degassed solution of EtOH/H₂O (8:2). The solution was heated at reflux and the reaction was monitored by TLC until total consuming of starting material. At room temperature, 10 mL of aqueous saturated KPF₆ solution and 50 mL of water were added. The precipitate was filtered and washed with water and Et₂O.

Ru(bpy)(Bpy-1)₂(PF₆)₂ (**2**).



The pure product was obtained after column chromatography on silica gel, with CH₃CN/H₂O/KNO_{3sat} (95:5:0.5) as eluent, as red solid (220 mg, 57%, first method) (157 mg, 81%, second method). ¹H NMR (500 MHz, CD₃CN) : δ 8.68 (s, 4H, **3''**-py), 8.51 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, **3,3'**-py), 8.06 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, **4,4'**-py), 7.85 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, **6,6'**-py), 7.68 (d, *J* = 16.0 Hz, 4H, CH=CH), 7.58 (d, *J* = 5.9 Hz, 4H, **6''**-py), 7.52 (m, 8H, Ar-H and **5''**-py), 7.42 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, **5,5'**-py), 7.33 (m, 16H, *m*-Ar), 7.14 (d, *J* = 16.0 Hz, 4H, CH=CH), 7.13 (m, 16H, *σ*-Ar), 7.10 (m, 8H, *p*-Ar), 6.98 (m, 4H, Ar-H). ¹³C NMR (100MHz, CD₃CN): δ 156.78, 149.00, 146.70, 135.62, 129.39, 129.32, 129.32, 128.64, 128.32, 128.32, 125.30, 124.97, 124.97, 123.85, 123.85, 123.53, 121.38, 121.38, 121.28, 119.98. Anal. found: C, 66.33; H, 4.28; N, 7.08. C₁₁₀H₈₄F₁₂N₁₀P₂Ru·3H₂O Calc C, 66.36; H, 4.56; N, 7.04. *m/z* (Zabspec-TOF) 1791.5500; 823.2961 ([C⁺⁺, PF₆]⁺, C₁₁₀H₈₅N₁₀F₆PRu requires 823.2957; C⁺⁺, C₁₁₀H₈₅N₁₀Ru requires 823.2957).

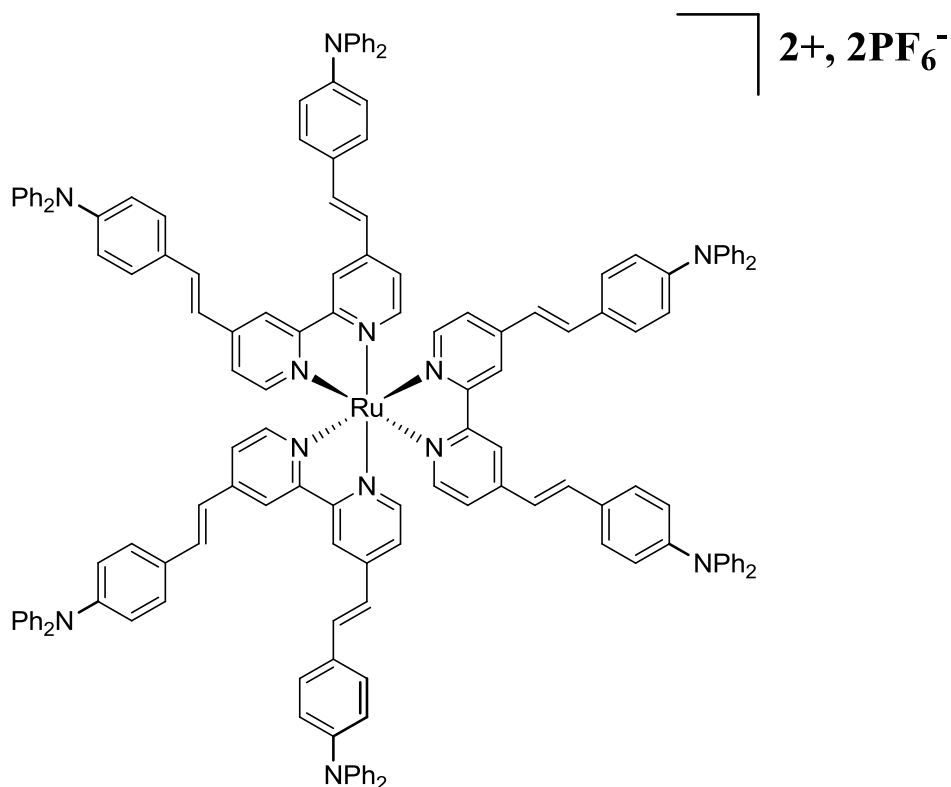


The pure product was obtained after column chromatography on silica gel, with CH₃CN/H₂O/KNO_{3sat} (95:5:0.5) as eluent, as red solid (331 mg, 52%). ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) : δ 8.62 (s, 4H, **3''**-py), 8.52 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, **3,3'**-py), 8.12 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, **4,4'**-py), 7.91 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, **6**-py), 7.77 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, **6'**-py), 7.74 (d, *J* = 16 Hz, 4H, CH=CH), 7.71-7.63 (m, 16H, fluo-H), 7.62 (d, 4H, **6''**-py), 7.58 (dd, 4H, **5''**-py), 7.54 (td, *J* = 7.4, 5.9 Hz, 2H, **5,5'**-py), 7.35 (d, *J* = 16 Hz, 4H, CH=CH), 7.30 (m, 16H, **m**-Ar), 7.18 (d, 4H, fluo-H), 7.16 (m, 16H, **σ**-Ar), 7.06 (m, 8H, **p**-Ar), 7.04 (d, *J* = 8 Hz, 4H, fluo-H), 1.97 (m, 16H), 1.35-1.10 (m, 80H), 0.92 (t, *J* = 6.3 Hz, 24H), 0.70 (m, 16H). ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) : δ 157.09, 152.86, 151.56, 150.73, 147.98, 147.88, 143.20, 137.59, 135.24, 133.54, 129.20, 127.30, 124.06, 123.92, 123.89, 123.20, 122.77, 122.32, 121.77, 120.78, 119.46, 118.93, 55.17, 40.18, 31.80, 29.97, 29.32, 23.92, 22.61, 13.86.

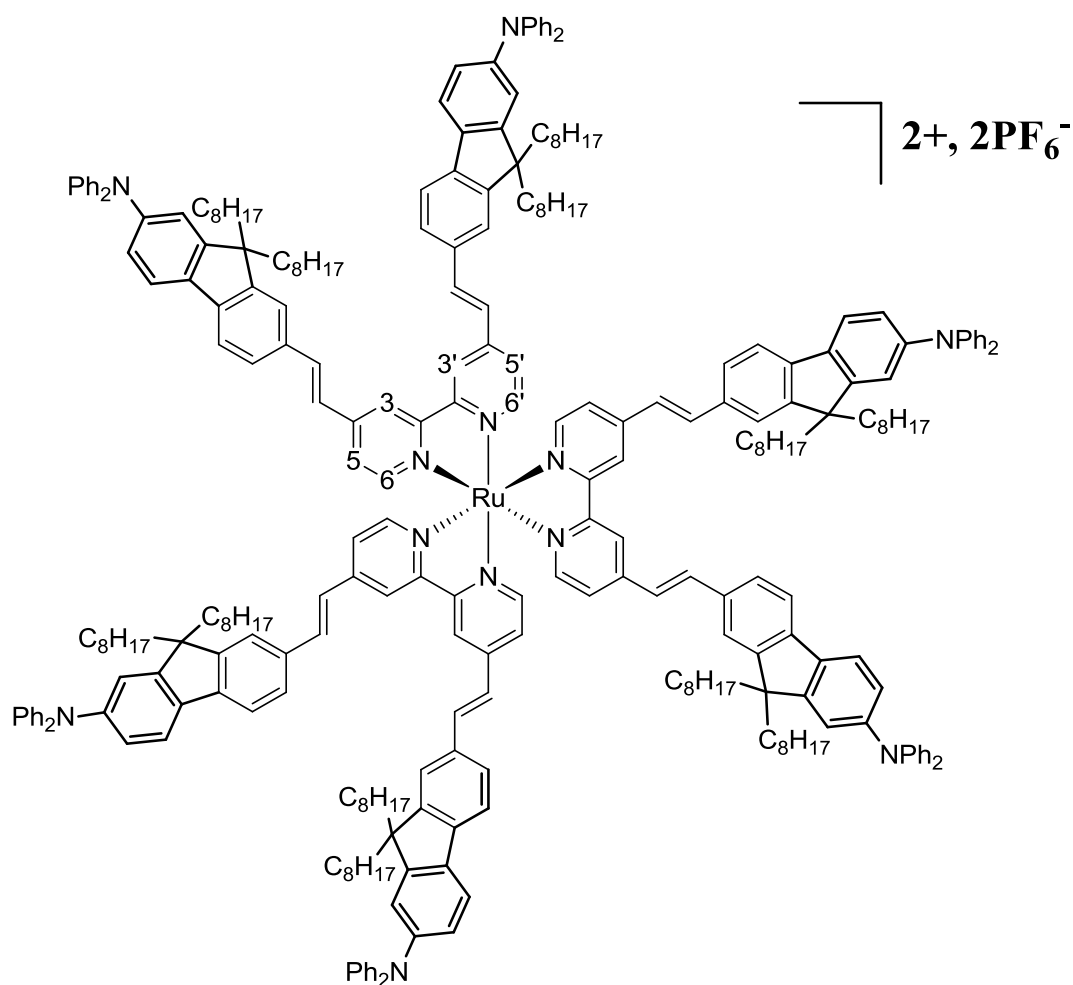
General synthetic procedure for Ru(**Bpy**)₃(PF₆)₂.

Ru(DMSO)₄Cl₂ (0.1 mmol) and corresponding bipyridine (0.33 mmol) were dissolved in 20 mL of a degassed distilled DMF and heat at reflux for 1 night. After cool down to room temperature, 60 mL of water and 10 mL of KPF₆ aqueous saturated solution were added. The precipitate was filtered. The red solid was dried under vacuum.

Ru(**Bpy-1**)₃(PF₆)₂ (**3**).



The pure product was obtained after column chromatography on silica gel, with CH₃CN/H₂O/KNO_{3sat} (95:5:0.5) as eluent, as red solid (133 mg, 54%). ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) : δ 8.55 (s, 6H, **3,3'**-py), 7.66 (d, *J* = 5.8 Hz, 6H, **6,6'**-py), 7.56 (d, *J* = 16.0 Hz, 6H, CH=CH), 7.53 (d, *J* = 7.6 Hz, 12H, Ar-H), 7.46 (d, *J* = 5.8 Hz, 6H, **5,5'**-py), 7.33 (t, *J* = 7.1 Hz, 24H, *m*-Ar), 7.15 (m, 24H, *σ*-Ar), 7.14 (m, 12H, *p*-Ar), 7.13 (d, *J* = 16.0 Hz, 6H, CH=CH), 7.04 (d, *J* = 7.6 Hz, 12H, Ar-H). ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ 157.04, 150.29, 149.45, 146.96, 139.22, 136.40, 129.45, 128.73, 128.58, 125.36, 123.97, 123.44, 121.78, 121.04, 120.79.

$$\text{Ru}(\text{Bpy-2})_3(\text{PF}_6)_2 \text{ (6)}.$$


The pure product was obtained after column chromatography on silica gel, with CH₃CN/H₂O/KNO_{3sat} (95:5:0.5) as eluent, as red solid (133 mg, 54%). ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ 8.67 (s, 6H, **3,3'**-py), 7.79 (m, 6H, fluo-H), 7.75-7.55 (m, 36H, fluo-H + CH=CH), 7.66 (d, *J* = 5.8 Hz, 6H, **6,6'**-py), 7.49 (d, *J* = 5.8 Hz, 6H, **5,5'**-py), 7.33 (t, *J* = 7.1 Hz, 24H, **m**-Ar), 7.23 (d, *J* = 16.0 Hz, 6H, CH=CH), 7.15 (m, 24H, **σ**-Ar), 7.14 (m, 12H, **p**-Ar), 7.04 (m, 6H, Fluo-H), 1.97 (m, 24H), 1.35-1.10 (m, 120H), 0.92 (t, *J* = 6.3 Hz, 36H), 0.70 (m, 24H). ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ 157.08, 152.85, 151.56, 147.99, 147.88, 147.17, 147.16, 143.21, 137.60, 135.23, 133.52, 129.20, 128.00, 127.30, 124.07, 123.93, 123.20, 122.78, 122.32, 121.77, 120.79, 119.45, 118.93, 55.16, 40.17, 31.80, 299.97, 29.68, 29.31, 23.91, 22.61, 13.85.

Chapitre III

**Complexes de ruthénium photochromes :
Synthèses, caractérisations et études photo-
physiques**

INTRODUCTION

Les complexes hétéroleptiques constituent une structure intéressante pour réunir au sein d'une même entité plusieurs fonctions. Dans le précédent chapitre, nous nous sommes efforcés de montrer qu'il était possible de former des complexes de type $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ possédant plusieurs ligands différents. Certains de ces complexes se sont avérés être de bons absorbeurs bi-photoniques nous laissant penser que l'insertion d'un ligand azobenzène au sein de ces structures pourrait conférer des propriétés de photochromisme à ces derniers.

Pourtant, différents groupes de recherche comme celui de H. Nishihara, J. Otsuki ou encore celui de H. Le Bozec ont montré que les complexes poly-pyridiniques de ruthénium n'étaient pas les systèmes les plus à même de favoriser la photo-isomérisation $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ réversible du fragment azoïque, plusieurs faits expliquent ces résultats.

Dans le cas des complexes de H. Nishihara *et. al.*¹, les faibles conversions $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ et les faibles rendements quantiques d'isomérisation étaient attribués à une désactivation du processus de photo-isomérisation due à un transfert d'énergie de l'état excité $\pi-\pi^*$ de l'azobenzène vers une transition MLCT. Une des solutions que nous pouvons apporter à ce problème est de changer le type d'azobenzène utilisé. En effet, l'utilisation d'azobenzène de type pseudo-Stilbène (pSB) permet de déplacer la transition $\pi-\pi^*$ vers les plus basses énergies et devrait permettre d'éviter un transfert vers la MLCT.

La position du groupement azobenzène sur la bipyridine joue aussi un rôle sur les propriétés photochromiques. Comme l'ont montré J. Otsuki *et. al.*², les substitutions en *méto* et en *para* de l'azote de la pyridine semblent les plus appropriées.

Enfin, le groupe de H. Le Bozec a montré que la distance entre le centre métallique (ruthénium et zinc) et le groupement azo influence aussi les paramètres du photochromisme³. La position relative des transitions $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ joue un rôle important sur la photo-isomérisation de l'azobenzène. Les auteurs ont montré que pour des ligands de type 4,4'-diaz-2,2"-bipyridine, l'éloignement du groupement azo du centre métallique permet de retrouver la photo-isomérisation $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ ⁴.

Il nous a donc importé d'étudier ces différents paramètres afin de trouver le meilleur candidat qui pourra être inséré dans un complexe hétéroleptique avec des ligands pour l'absorption à deux photons.

Nous avons synthétisé et étudié 5 ligands bipyridines substitués soit par la position 4 (**Lc**) ou la position 5 (**La**, **b**, **d** et **e**) de la pyridine. Le groupement azo est soit directement lié à la bipyridine (**Lc**) ou soit un espaceur conjugué (**La**, **Lc**) ou non (**Lb**, **Ld**) et rigide (**La**, **Lb**) ou non (**Ld**) est inséré entre la bipyridine et l'azobenzène. Enfin, le ligand **Le** avec une structure identique au ligand **La** mais comprenant un groupement nitrile a aussi été synthétisé, cet azobenzène ne fait pas parti de la catégorie des pSB mais des aminoazobenzènes aAB.

Un fort caractère « push-pull » nous semblait indispensable pour éviter le recouvrement des transitions $\pi-\pi^*$ et MLCT. Le ligand **Le**, qui ne possède pas de caractère « push-pull » a été étudié afin de vérifier l'utilité d'utiliser des azobenzènes de type pSB.

Les différents composés synthétisés varient par le lien entre la 2,2'-bipyridine et le fragment azobenzène. Ce lien qui permet de connecter l'azobenzène au métal, influencera probablement, de façon importante, les propriétés optiques des complexes de ruthénium ainsi formés.

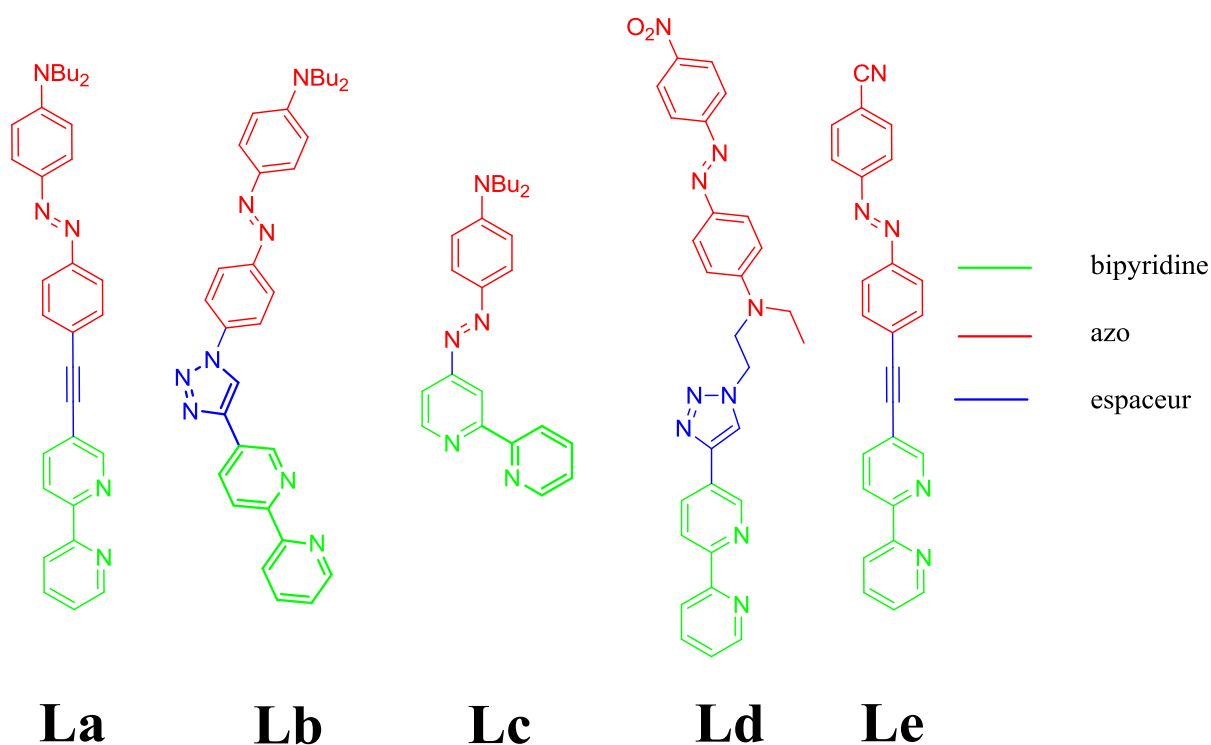


Figure 92 : Structure des ligands La-e.

Dans ce chapitre sera développée la synthèse de ces cinq ligands comprenant un groupement 2,2'-bipyridine comme groupement électro-attracteur. La bipyridine servant aussi de ligand pour ancrer l'azobenzène sur un métal de transition. Ces différents ligands ont été entièrement caractérisés et leurs propriétés en optique linéaire (absorption, luminescence, photochromisme) ainsi qu'en optique non-linéaire de 3^{ème} ordre seront discutées et comparées.

A partir de ces ligands, des complexes dipolaires de type $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy-Azo})(\text{PF}_6)_2$ ont été synthétisés. Ces complexes de ruthénium comprenant une unité azobenzène de type « push-pull » ont également été étudiés en optique linéaire et non-linéaire, leurs propriétés photochromiques sont aussi étudiées.

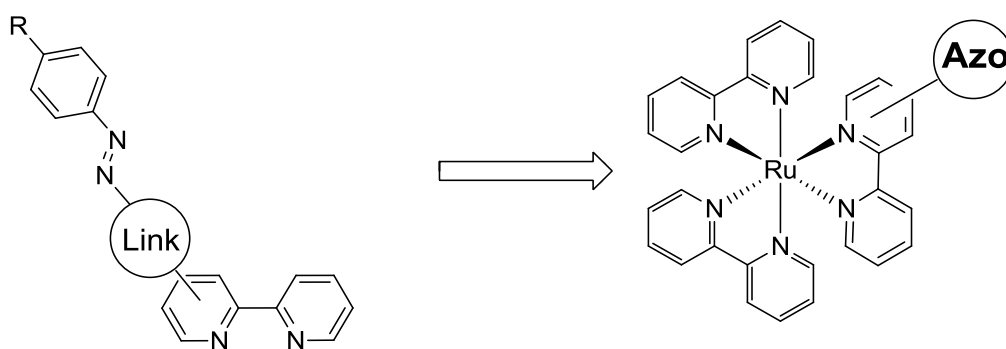


Figure 93: Structure des ligands et complexes synthétisés.

SYNTHESE DES LIGANDS

Afin de trouver le meilleur candidat permettant de répondre à nos objectifs, les différents azobenzènes synthétisés varient par leurs substituants (donneur, accepteur) et par leur connecteur (rigide, conjugué) permettant de comparer les différences de propriétés optiques (photochromisme, ONL) entre eux. Nous avons développé 3 ligands azobenzène de type pSB (**La**, **Lb**, **Lc**) possédant un groupement NBU_2 comme

donneur d'électron et une 2,2'-bipyridine jouant le rôle de groupement électro-attracteur. Le quatrième ligand **Ld** est un dérivé du DR1. Enfin le ligand **Le** est un analogue au ligand **La** comprenant un groupement nitrile à la place du groupement dibutylamino ; porteur de deux groupements électro-attracteurs, il ne peut donc pas être considéré de type pSB.

Comme on peut le voir sur la structure de ces ligands, hormis **Lc**, les quatre autres ligands peuvent être synthétisés à partir de la 5-(ethynyl)-2,2'-bipyridine ; par couplage de Sonogashira avec un azobenzène bromé ou iodé pour obtenir **La** ou **Le** ; soit par cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen, pour former le motif 1,2,3-triazol, pour les ligands **Lb** et **Ld**. Cette réaction met en jeu un alcyne vrai et un azoture, comme nous allons le voir, l'azoture peut être généré *in situ* à partir d'un dérivé iodé.

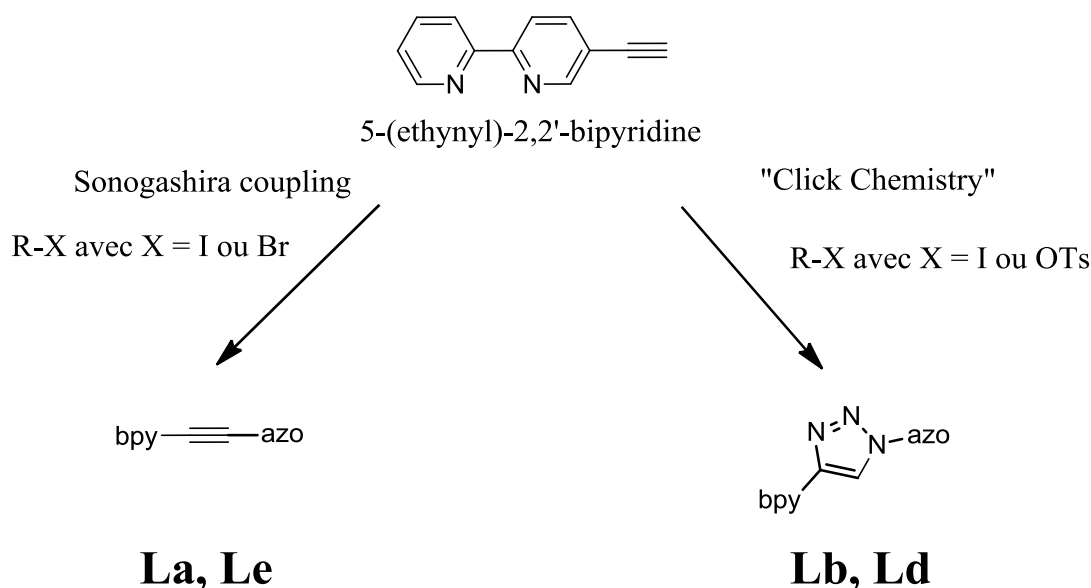


Figure 94 : Voies de synthèse pour les ligands **La**, **Lb** et **Ld**.

Lc a été synthétisé par couplage de Negishi entre deux 2-halogénopyridines.

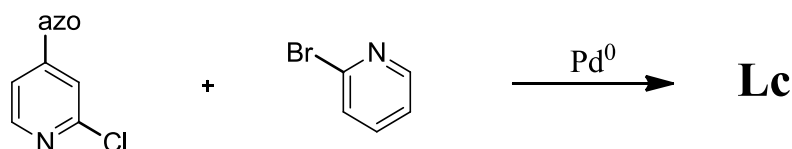


Figure 95 : Voie de synthèse du ligand **Lc**.

SYNTHESE DU SYNTHON « CLE »

Le synthon 5-(ethynyl)-2,2'-bipyridine est donc un intermédiaire très important pour la synthèse de ces différents ligands. Bien que sa synthèse soit abondamment décrite par plusieurs voies différentes⁵, nous avons fait le choix de développer une voie originale alliant faible coup des produits de départ, limitation du nombre d'étapes de synthèse et faible toxicité des procédés utilisés. Les rendements obtenus ont été satisfaisants.

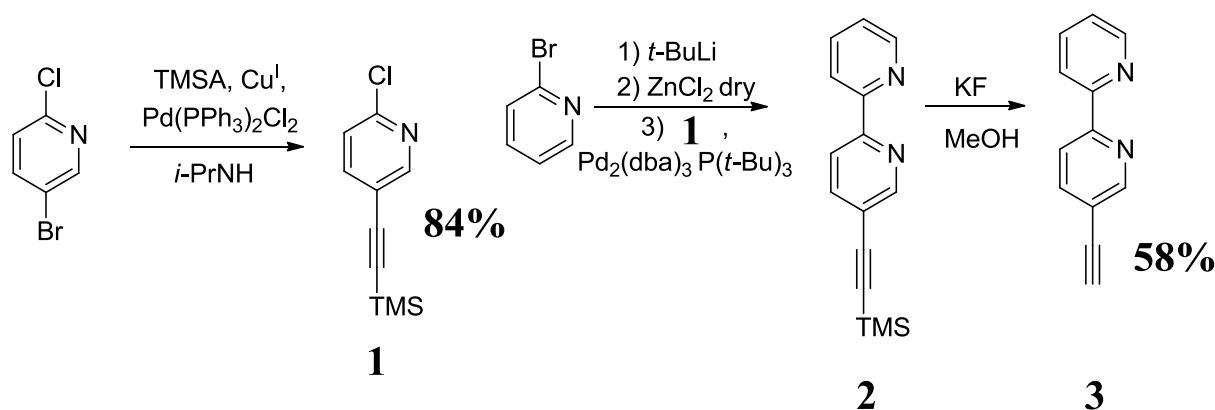


Figure 96: Synthèse de la 5-((ethynyl)-2,2'-bipyridine.

L'originalité de cette voie de synthèse repose sur la première étape, la formation de la 2-chloro-5-((trimethylsilyl)ethynyl)pyridine **1** par couplage de Sonogashira. Cette réaction a déjà été décrite à partir du composé 2-chloro-5-iodopyridine mais pas pour le dérivé bromé⁶. Le dérivé bromé étant moins volatil que la 2-chloro-5-((trimethylsilyl)ethynyl)pyridine, il a été possible de les séparer par sublimation à 50 °C.

La 5-((trimethylsilyl)ethynyl)-2,2'-bipyridine **2** est obtenue par couplage de Negishi entre la 2-chloro-5-((trimethylsilyl)ethynyl)pyridine **1** et la 2-bromopyridine, réaction décrite par Lützen *et. al.*⁷ Le composé **2** n'est pas isolé. Après filtration sur célite® et évaporation des solvants, il est mis en réaction avec du fluorure de potassium KF dans le méthanol. La bipyridine **3** a été obtenue après une chromatographie sur colonne de silice avec un rendement global de 49% sur cette série de trois étapes de synthèse.

SYNTHESE DES DERIVES AZOBENZENES

La synthèse de dérivés azobenzènes est très riche et variée, résultat d'intenses recherches sur le sujet. Une revue d'Estibaliz Merino⁸ récemment publiée résume les différentes voies déjà explorées.

La voie la plus utilisée donnant les meilleurs résultats pour une mise en œuvre aisée, fait intervenir une addition électrophile d'un sel de diazonium sur un aromatique riche en électron. Cette voie correspond aux azobenzènes de type pSB que nous cherchons à synthétiser, la N,N-dibutyl-aniline pouvant être utilisée comme aromatique riche en électrons. Il est aussi possible de générer le sel de diazonium « in situ » par réaction du nitrite de sodium avec une aniline en milieu acide (HCl_{aq})

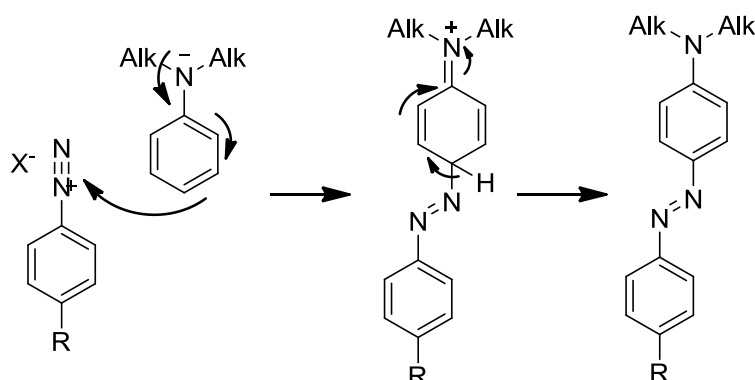


Figure 97: Synthèse d'azobenzènes entre un sel de diazonium et une aniline.

Pour les azobenzènes ne comportant pas de groupement donneur d'électrons, ce qui est le cas pour le ligand **Le**, une autre voie est possible. La réaction de Mills, entre un dérivé nitroso aromatique et une aniline dans l'acide acétique, permet d'obtenir des azobenzènes substitués par des groupements électro-attracteurs.

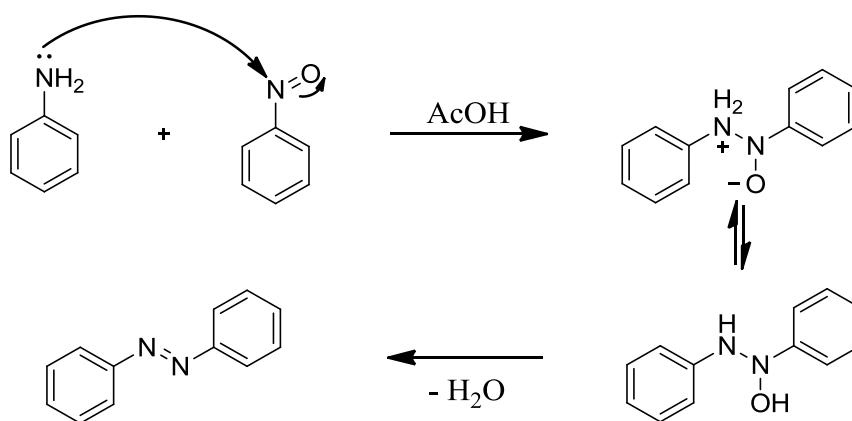


Figure 98: Réaction de Mills entre une aniline et un composé nitroso-aromatique.

Ces deux méthodes de synthèse, abondamment décrites dans la littérature scientifique, ont permis de synthétiser les cinq azobenzènes précurseurs des ligands mentionnés précédemment.

SYNTHÈSE DU LIGAND **La**

Le ligand **La** est synthétisé par couplage de Sonogashira entre la 5-(éthynyl)-2,2'-bipyridine **3** et le 4-(N,N-dibutylamino)-4'-iodoazobenzène **4** a été obtenu par réaction entre la N,N-dibutylaniline et le sel de diazonium issu de la 4-iodoaniline⁹.

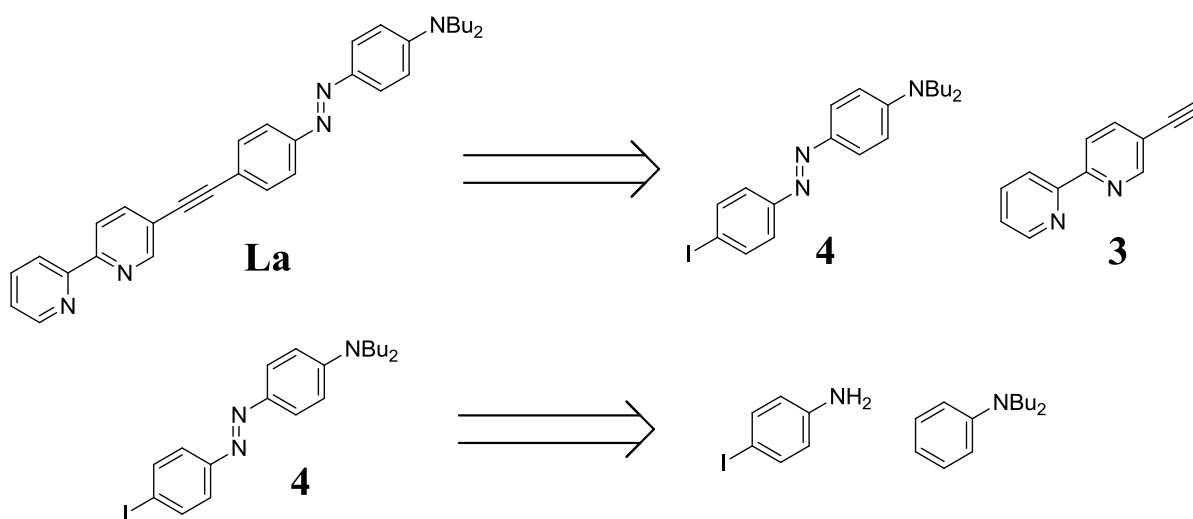


Figure 99: Schéma rétrosynthétique du ligand **La**.

Synthèse du dérivé iodé **4**.

La mise en réaction du nitrite de sodium (NaNO_2), en milieu acide (HCl 2N), à basse température (0°C) avec la 4-iodoaniline conduit à la formation, après ajout de la N,N-dibutylaniline, de la 4-(N,N-dibutylamino)-4'-iodoazobenzène **4**. Le produit est isolé sous la forme d'une poudre rouge avec un bon rendement (72%). Le spectre RMN ^1H réalisé dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) présente deux jeux de doublets à 7.83 ; 6.68 et 7.79 ; 7.56 ppm avec des constantes de couplage respectives de 9.1 et 8.5 Hz caractéristiques des azobenzènes substitués en 4,4'.

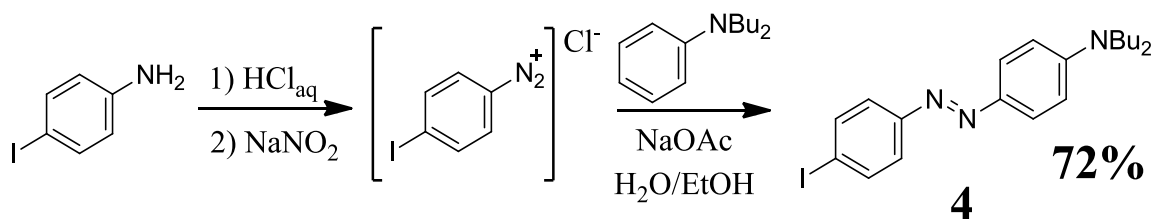
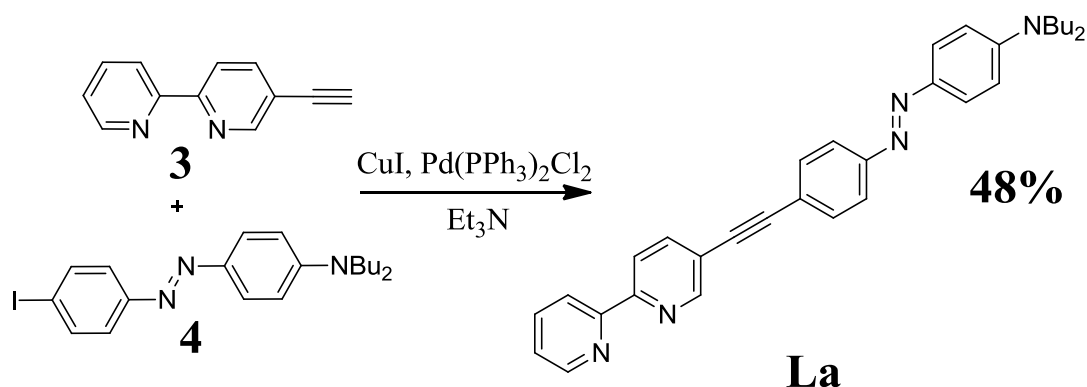


Figure 100: Synthèse du composé 4.

Le ligand **La** est ensuite obtenu par couplage de Sonogashira entre l'azobenzène **4** et la bipyridine **3** en présence d'iodure de cuivre et du $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ dans la triéthylamine. Le composé **La** est ensuite purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice et est isolé sous la forme d'une poudre rouge avec un rendement de 48%.

Figure 101: Synthèse du ligand **La**.

Le couplage a été confirmé par la disparition du signal en RMN ^1H du proton acétylène à 3.29 ppm. La liaison carbone-carbone formée a été caractérisée par RMN ^{13}C avec notamment les déplacements chimiques de 93.5 et 87.9 ppm caractéristiques des carbones de type acétylène.

SYNTHESE DU LIGAND **Lb**.

La réaction de cycloaddition [3+2] de Huisgen¹⁰ permettant de former des 1,2,3-triazoles à partir d'un alcyne vrai et un azoture a été utilisée pour former le ligand **Lb**. Cette réaction, catalysée par le cuivre au degré d'oxydation +I, elle est régiosélective, formant uniquement le triazole 1,4-disubstitué.

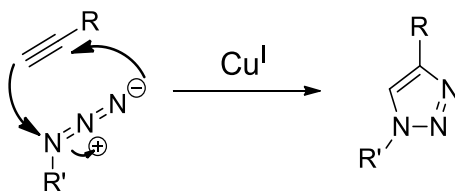
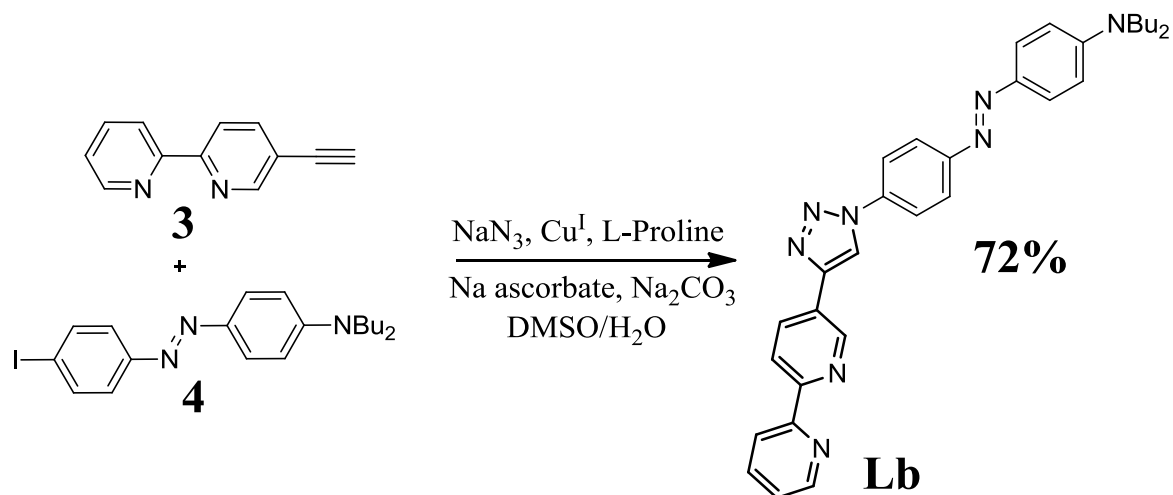


Figure 102: Réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire permettant de synthétiser des 1,2,3-triazoles 1,4-disubstitués.

Cette réaction de « click chemistry » a été modifiée par Feldman A. K. et al.¹¹ et permet de former des 1,2,3-triazoles à partir d'un alcyne vrai et d'un azoture formé *in situ* à partir d'un dérivé aryl iodé. Le ligand **Lb** a été obtenu, de cette façon, par réaction entre la bipyridine **3** et l'azobenzène **4** en présence d'azoture de sodium et de Cu^{I} sous la forme d'une poudre orange.

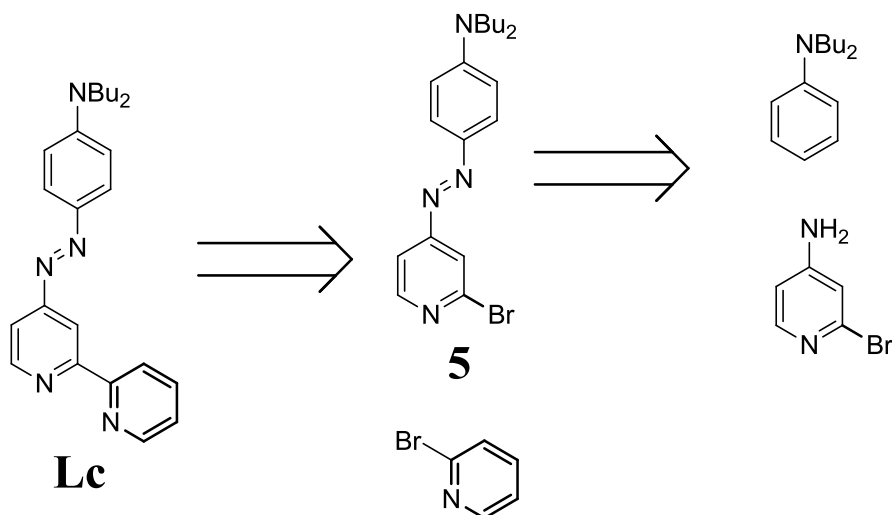
Figure 103 : Synthèse du ligand **Lb**

La formation du cycle 1,2,3-triazole-1,4-disubstitué a été mise en évidence par RMN ^1H et ^{13}C avec des déplacements chimiques du proton 5 et du carbone correspondant du cycle triazole à 8.36 et 134.03ppm.

Il est intéressant de remarquer que l'association des composés **3** et **4** conduit à deux produits différents **La** et **Lb** en changeant simplement les conditions expérimentales.

SYNTHESE DU LIGAND **Lc**.

Le ligand **Lc** a la particularité, contrairement à tous les autres ligands synthétisés, d'avoir une des pyridines faisant partie intégrante de l'azobenzène. Cette modification structurale change totalement la voie de synthèse utilisée. La voie qui nous a semblé la plus évidente a été une synthèse passant par la formation de la 2,2'-bipyridine par couplage de Negishi à la dernière étape, nécessitant au préalable la synthèse du composé (E)-4-((2-bromopyridin-4-yl)diazényl)-N,N-dibutylaniline **5** à partir de la 4-Amino-2-bromopyridine et N,N-dibutylaniline.

Figure 104: Schéma rétrosynthétique du ligand **Lc**.

Synthèse de la 2-bromopyridine **5**.

L'azobenzène **5** a été synthétisé avec succès grâce une voie de synthèse similaire à celle qui nous a permis d'obtenir le composé **4**. La réaction a lieu en milieu acide mais HBF_4 en solution aqueuse est utilisé à la place de HCl_{aq} ¹².

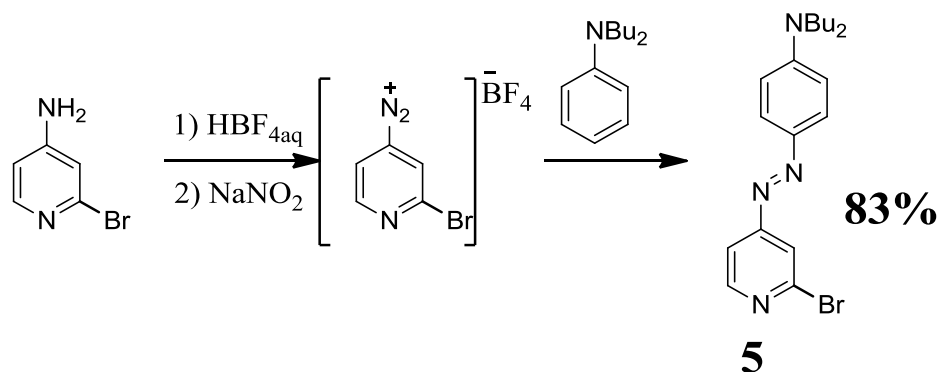


Figure 105: Synthèse du composé **5**.

Le ligand **Lc** a été synthétisé par couplage de Negishi entre l'azobenzène **5** et le chloro-2-pyridinyl-zinc, préparé *in situ* par action du *t*-BuLi puis de ZnCl_2 à -78°C sur la 2-bromopyridine. Le ligand **Lc** est obtenu après chromatographie sur colonne de silice sous la forme d'une huile rouge avec un rendement de 89%.

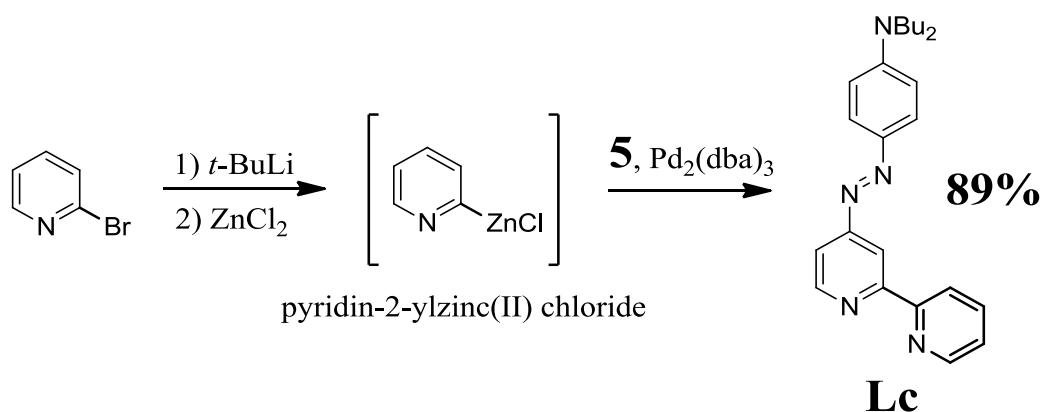


Figure 106: Synthèse du ligand **Lc**.

SYNTHESE DU LIGAND **Ld**.

Le ligand **Ld** a été synthétisé à partir d'un azobenzène commercial, le Disperse Red 1 (**DR1**). Ce composé possède un groupement nitro d'une part, et de l'autre part, une fonction amino-alcool.

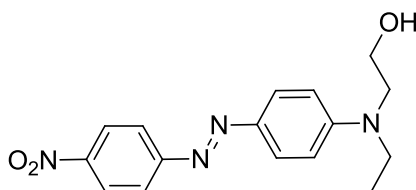


Figure 107: Structure du **DR1**.

La fonction alcool du **DR1** peut aisément être convertie en tosylate par réaction du chlorure de tosyloxy dans la pyridine pour former le composé **6**. La réaction est réalisée à basse température (-10 °C) pour éviter la formation d'un dimère DR1-O-DR1.

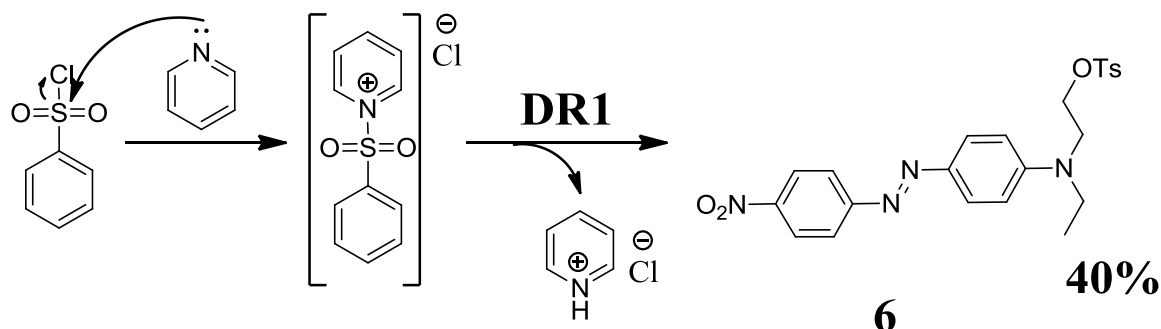


Figure 108: Synthèse du composé **6**.

Le composé **6** peut être mis en réaction avec la bipyridine **3** dans une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire¹³, en présence de NaN_3 et Cu^I , pour former le ligand **Ld**. Sur le même principe que pour le ligand **Lb**, la fonction tosylate du composé **6** peut servir de groupe partant. **Ld** est caractérisé par la présence d'un singulet en RMN ^1H à 7.80 ppm et d'un signal ^{13}C à 133.88 ppm respectivement, caractéristiques du groupement $-\text{CH}=\text{N}-$ du cycle triazole.

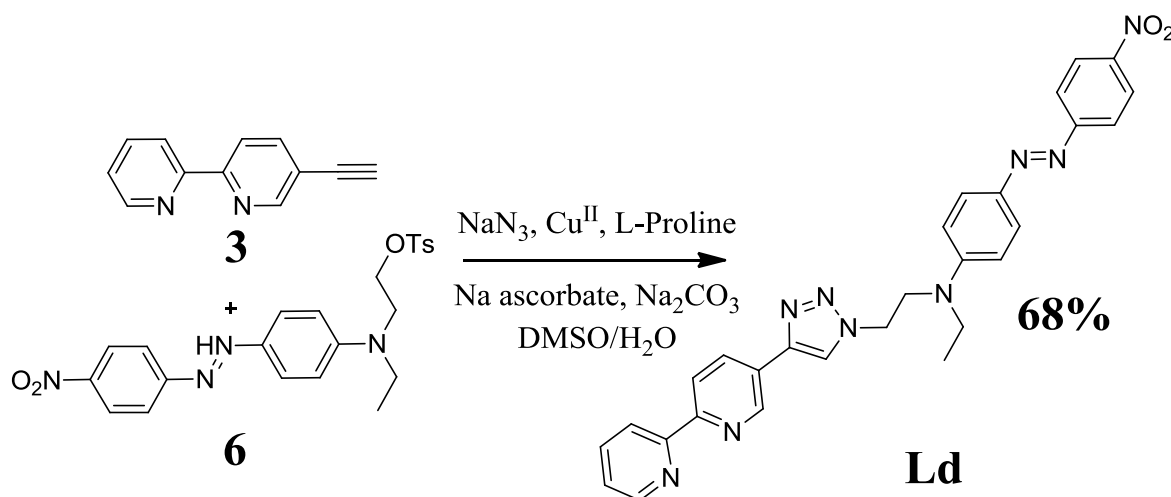


Figure 109: Synthèse du ligand **Ld**.

SYNTHÈSE DU LIGAND **Le**.

Comme pour le ligand **La**, le ligand **Le** est formé par couplage de Sonogashira entre la 5-(éthynyl)-2,2'-bipyridine et le (*E*)-4-((4-iodophenyl)diazényl)benzonitrile **7**.

Synthèse du dérivé iodé **7**.

Cependant, il n'est pas possible d'obtenir d'azobenzène substitué par un groupement électro-attracteur par la même méthode de synthèse que pour le composé **4** (voir page 107-108).

Nous avons opté pour la réaction de Mills qui permet d'obtenir des azobenzènes, à partir d'un dérivé nitroso aromatique et une aniline, avec de très bons rendements. Cette méthode est donc générale et pourrait s'appliquer ici, à condition d'obtenir un intermédiaire, le 4-nitrosobenzonitrile. Celui-ci a été synthétisé en 2

étapes à partir de la 4-iodoaniline. Ces synthèses ont déjà été décrites par les groupes de W. Yin¹⁴ et K. Rück-Braun¹⁵. La première réaction met en jeu la 4-iodoaniline avec $K_4[Fe(CN)_6]$ pour former le 4-aminobenzonitrile avec un rendement de 72%. L'oxydation de ce dernier par l'Oxone^{®j}, permet d'obtenir le 4-nitrosobenzonitrile avec un rendement de 95%.

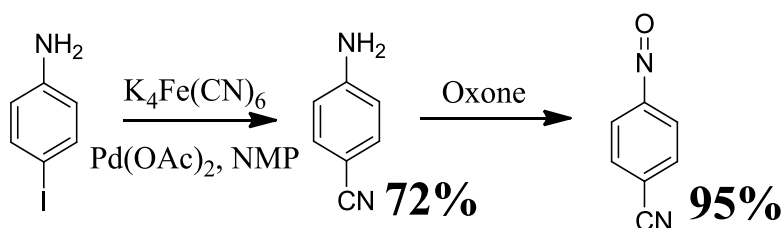


Figure 110: Synthèse du 4-nitrosobenzonitrile.

Le composé **7** est obtenu par réaction de la 4-iodoaniline avec le 4-nitrosobenzonitrile dans l'acide acétique. Une purification par chromatographie sur colonne de silice a été nécessaire pour isoler le composé **7** sous forme d'une poudre orange avec un rendement de 56%.

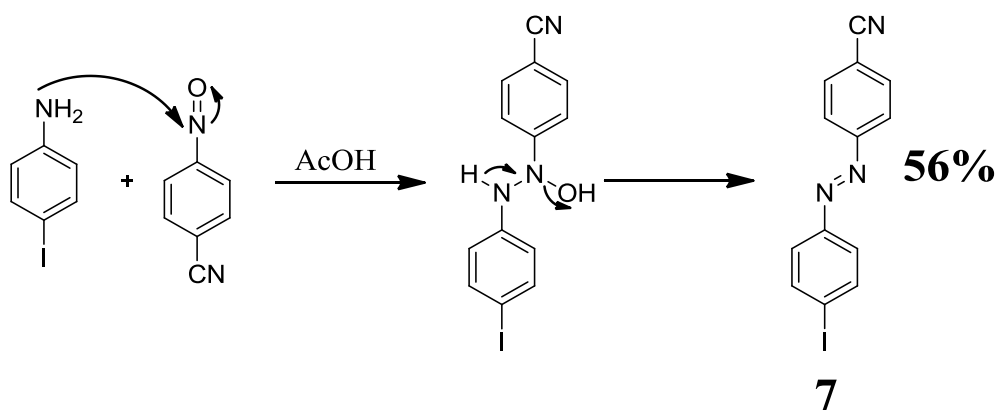


Figure 111 : Synthèse de l'azobenzène **7**.

Enfin, le couplage de Sonogashira entre le composé **7** et la 5-(éthynyl)-2,2'-bipyridine permet d'obtenir le ligand **Le** avec un rendement de 65%, soit un rendement total de 18% pour 7 étapes de synthèse.

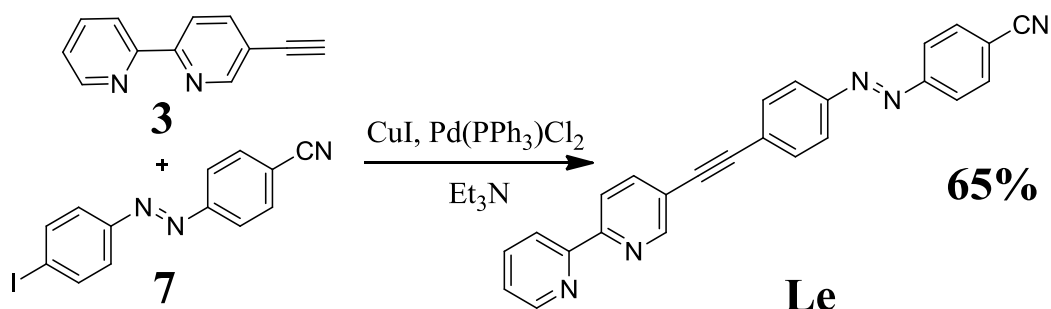


Figure 112: Synthèse du ligand **Le**.

^j Oxone[®] = hydrogénopersulfate de potassium.

CARACTERISATION DES LIGANDS.

Les ligands **La-e** ont été caractérisés par spectroscopies RMN et UV-visible. Les études de luminescence à température ambiante ont montré qu'aucun de ces ligands n'était fluorescent à cette température. Le photochromisme sera décrit (rendements quantiques de photo-isomérisation, $\tau_{1/2}$ de l'isomère cis) ainsi que les propriétés en optique linéaire du troisième ordre.

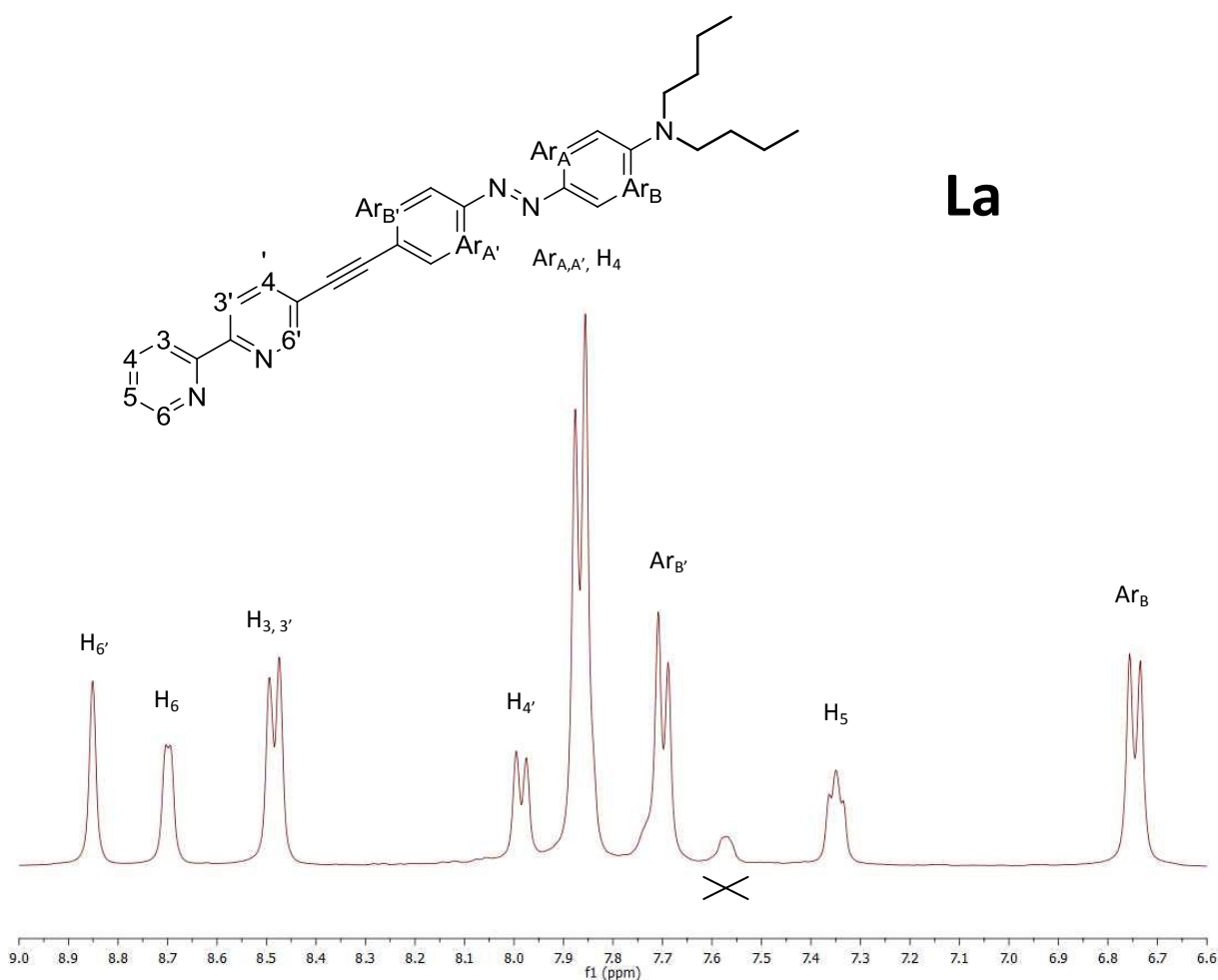
ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RMN ^1H 

Figure 113: Spectre RMN ^1H dans le CD_2Cl_2 du ligand **La**.

Les ligands possèdent une signature caractéristique commune en RMN ^1H comprenant les 7 protons de la bipyridine substituée en position 5' ainsi que le jeu de deux systèmes AB correspondant aux protons aromatiques de l'azobenzène. Comme on peut le voir sur le spectre RMN ^1H du ligand **La**, un seul isomère trans (le plus stable thermiquement) est présent (voir figure 113). On retrouve l'ordre de blindage le plus fréquent des 2,2'-bipyridines avec les protons 6 les plus déblindés et les protons 5 les plus blindés, en accord avec la répartition de la densité électronique sur les différents carbones. Dans le tableau suivant sont rappelés les déplacements chimiques en ppm des protons caractéristiques des différents ligands.

Tableau 12 : Déplacements chimiques (ppm, CDCl₃, CD₂Cl₂) des ligands La-e.

Composés	H _{6'}	H ₆	H _{3'}	H ₃	H _{4'} ou H _{5'}	H ₄	H ₅	Ar _A	Ar _{A'}	Ar _B	Ar _{B'}	triazol
La	8.85	8.70	8.48	8.48	7.98	7.86	7.35	7.86	7.86	6.75	7.70	-
Lb	9.20	8.72	8.52	8.46	8.39	7.83	7.33	7.87	7.91	6.70	8.01	8.36
Lc	8.76	8.43	8.73	8.73	7.66	7.82	7.31	7.91	-	6.69	-	-
Ld	9.04	8.69	8.47	8.41	8.27	7.83	7.32	7.93	7.93	6.78	8.32	7.80
Le	8.85	8.71	8.45	8.45	7.99	7.85	7.34	7.74	7.83	8.01	7.98	-

On peut constater la différence de déplacements chimiques du proton H_{6'}, et dans une moindre mesure du proton H_{4'}, entre les ligands possédant un acétylène et ceux possédant un triazole. On voit clairement que le triazole a un effet déblindant sur ces protons, traduisant le fait que ce groupement appauvrit plus la densité électronique sur la bipyridine, que le connecteur acétylène. On peut remarquer le même effet sur les protons Ar_{B'}. Le ligand **Lc** qui a une structure très différente des autres ligands affiche des déplacements chimiques, en particulier pour les protons H₆ et H_{6'} qui lui sont propres. Le ligand **Le** qui n'est pas un azobenzène de type pSB a des déplacements chimiques des protons de l'azobenzène plus blindés hormis pour les protons Ar_B qui eux sont plus déblindés dû à la proximité avec le groupement nitrile.

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION

Les spectres d'absorption des ligands **La** à **Le** ont été effectués à des concentrations de l'ordre de 10⁻⁵ mol.L⁻¹, dans le dichlorométhane, à température ambiante.

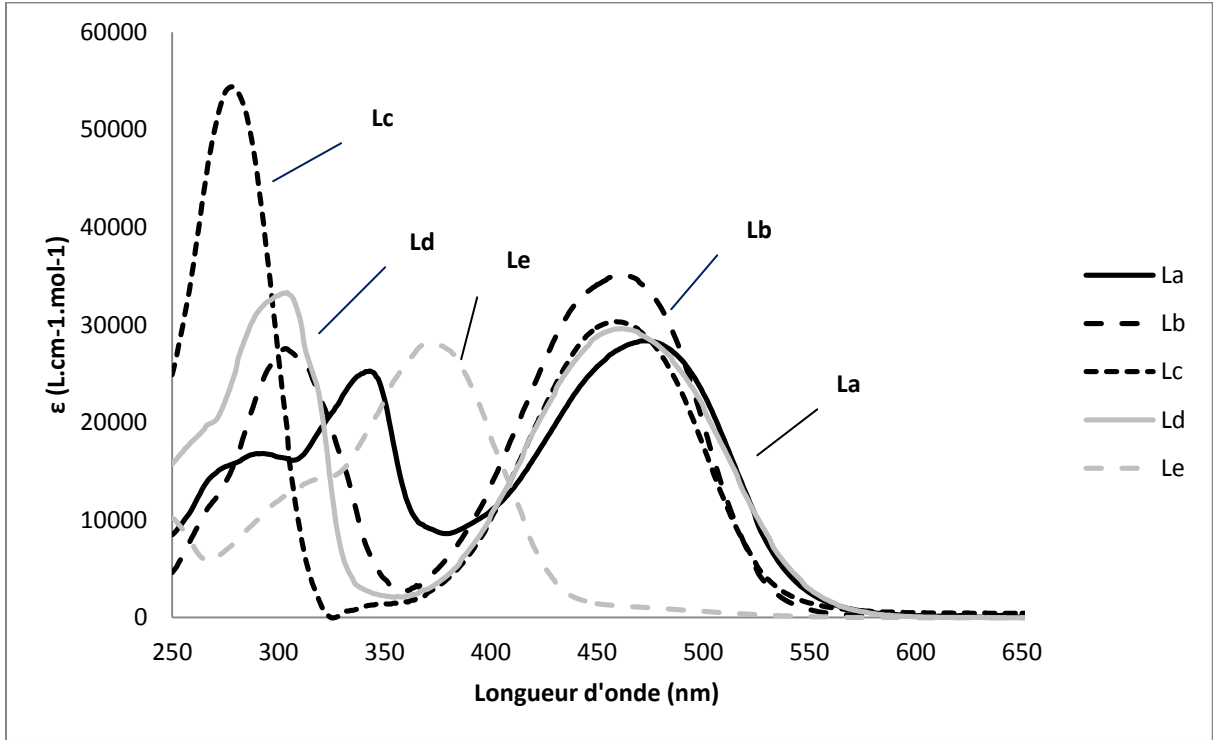


Figure 114: Spectres d'absorption des ligands La à Le dans le CH₂Cl₂ à température ambiante ([c] ≈ 10⁻⁵M).

La dégénérescence des niveaux d'énergie fait que, habituellement située dans l'UV pour les azobenzènes classiques, la transition $\pi\text{-}\pi^*$ des azobenzènes de type « push-pull » (ppABs), se produit à plus basse énergie et se retrouve dans la région visible du spectre d'absorption¹⁶. La transition $n\text{-}\pi^*$ n'étant que peu affectée par les substituants de l'azobenzène, les deux transitions se retrouvent confondues dans la même bande d'absorption, cependant le caractère interdit de la transition $n\text{-}\pi^*$ fait qu'elle n'est pas visible du à des coefficients d'extinctions molaires très faibles ($< 1000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Les différents ligands ont des valeurs de λ_{max} entre 458 nm et 472 nm avec des valeurs d' ϵ variant entre $29000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $35000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ excepté pour le ligand **Le** qui lui n'est pas un pSB mais un azo de type aminoazobenzène (aAB). A ce titre, sa bande d'absorption $\pi\text{-}\pi^*$ se retrouve décalée vers le bleu (372 nm) et laisse apparaître la bande correspondant à la transition $n\text{-}\pi^*$ aux alentours de 475 nm, les transitions $\pi\text{-}\pi^*$ et $n\text{-}\pi^*$ étant généralement confondues pour les azobenzènes de type pseudo-stilbène.

Ces données sont reportées dans le tableau 2.

Tableau 13 : Données spectroscopiques des ligands La à Le dans le CH_2Cl_2 à température ambiante ($[c] \approx 10^{-5} \text{ M}$).

Ligand	λ_{max} (nm)	$\epsilon.10^{-3} (\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$
La	343, 472	25, 29
Lb	303, 459	27, 35
Lc	278, 459	54, 30
Ld	304, 458	33, 30
Le	372	28

Ces valeurs sont en accord avec celles précédemment publiées dans la littérature sur les azobenzènes de type pseudo-stilbène¹⁷. Il est intéressant de comparer ces ligands entre eux. **Ld** se distingue par une valeur de ϵ plus élevée. Il faut cependant rappeler que ce composé est plus proche du DR1 du fait de la présence du groupement NO_2 , les autres ligands possédant un groupement bipyridine comme groupement accepteur. En ce sens il possède des caractéristiques spectroscopiques proches du DR1 ($\lambda_{\text{max}} = 482 \text{ nm}$; $\epsilon = 36 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)¹⁸. Les autres ligands se distinguent de **Ld** par le groupement 2,2''-bipyridine qui joue le rôle d'accepteur d'électron. **La** et **Lb** montrent l'effet relatif des espaceurs éthylényl et triazole. **La** se distingue par un comportement bathochrome et faiblement hyperchrome de la transition $\pi\text{-}\pi^*$, ce qui est représentatif d'un meilleur système conjugué. Le ligand **Lc** présente un caractère hyperchrome plus marqué avec un déplacement de λ_{max} de la transition $\pi\text{-}\pi^*$ vers le bleu ; ce qui est significatif du plus court chemin conjugué dans ce composé par rapport à **La**. **Le** n'est pas un pSB, sa bande d'absorption est donc naturellement décalée vers le bleu.

Des mesures de luminescence ont été effectuées à température ambiante dans le dichlorométhane. Elles ont permis de conclure que les ligands **La** à **Le** ne sont pas luminescents dans ces conditions.

PHOTOCHROMISME DES LIGANDS SUIVI PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

Les cinq ligands étudiés (**La** à **Le**), seuls quatre de ces ligands présentent une isomérisation trans-cis de la liaison -N=N- sous irradiation lumineuse dans la bande π - π^* de l'azobenzène. Le ligand **Le** n'a pas montré de propriétés de photochromisme dans ces conditions.

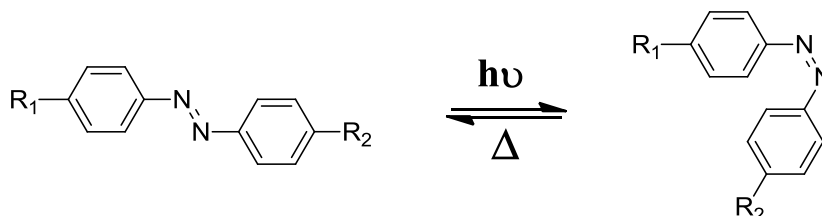


Figure 115 : photo-isomérisation trans-cis d'un azobenzène de type "push-pull"

Les irradiations des ligands ont été effectuées à 450 nm avec un fluorimètre FluoroMax-4. Les spectres d'absorption ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau de type Perkin Elmer Lambda 2. Les spectres ont été corrigés directement par les logiciels d'exploitations correspondant.

Pour les mesures, les fentes du fluorimètre ont été ouvertes au maximum, les temps d'irradiation ont été contrôlés par commande numérique. Après irradiation la cuve est immédiatement placée dans le spectromètre pour effectuer un spectre d'absorption. Après plusieurs mesures, la cuve est irradiée pendant plusieurs secondes jusqu'à ne plus voir de changement du spectre d'absorption, l'état photo-stationnaire est alors supposé atteint (PSS). Après plusieurs minutes dans le noir, un spectre d'absorption est effectué qui permet de constater le total retour thermique vers l'isomère trans (cis \rightarrow trans).

L'évolution du spectre d'absorption en fonction du temps d'irradiation à 450 nm dans le méthylcyclohexane (MCH) pour les quatre ligands **La-d** est présentée figure 115.

L'irradiation lumineuse de ces différents ligands dans la bande de transition π - π^* entraîne des modifications spectrales relativement sensibles pour l'ensemble des composés. Cette transformation se traduit pour les quatre ligands par une forte diminution de l'intensité de la bande π - π^* dans le visible, par une légère augmentation de la bande dans l'UV ainsi que par l'apparition d'une bande autour de 550 nm de très faible intensité, attribuée au déplacement bathochrome de la bande de transfert de charge n - π^* . Ce comportement est celui classiquement décrit dans le cadre de la mise en évidence d'une photo-isomérisation des azobenzènes de type pSB¹⁶. L'état photo-stationnaire est ici obtenu après quelques minutes d'irradiation (\approx 500 s).

L'hypothèse que ces modifications sont celles liées à une photo-isomérisation trans \rightarrow cis est confortée par la présence de deux points isobestiques, situés pour l'ensemble des ligands vers 390 nm pour le premier et entre 502 et 539 nm pour le second, qui indiquent l'inter-conversion entre deux formes stables.

De plus, un retour thermique est observé. Après obtention de l'état photo-stationnaire, les échantillons sont placés dans le noir. Nous observons un retour rapide (quelques minutes) à l'état initial.

Cet ensemble d'observations nous permet de conclure que l'irradiation lumineuse dans la bande de transition de caractère π - π^* entraîne une isomérisation trans \rightarrow cis, réversible thermiquement, pour cette famille de composés.

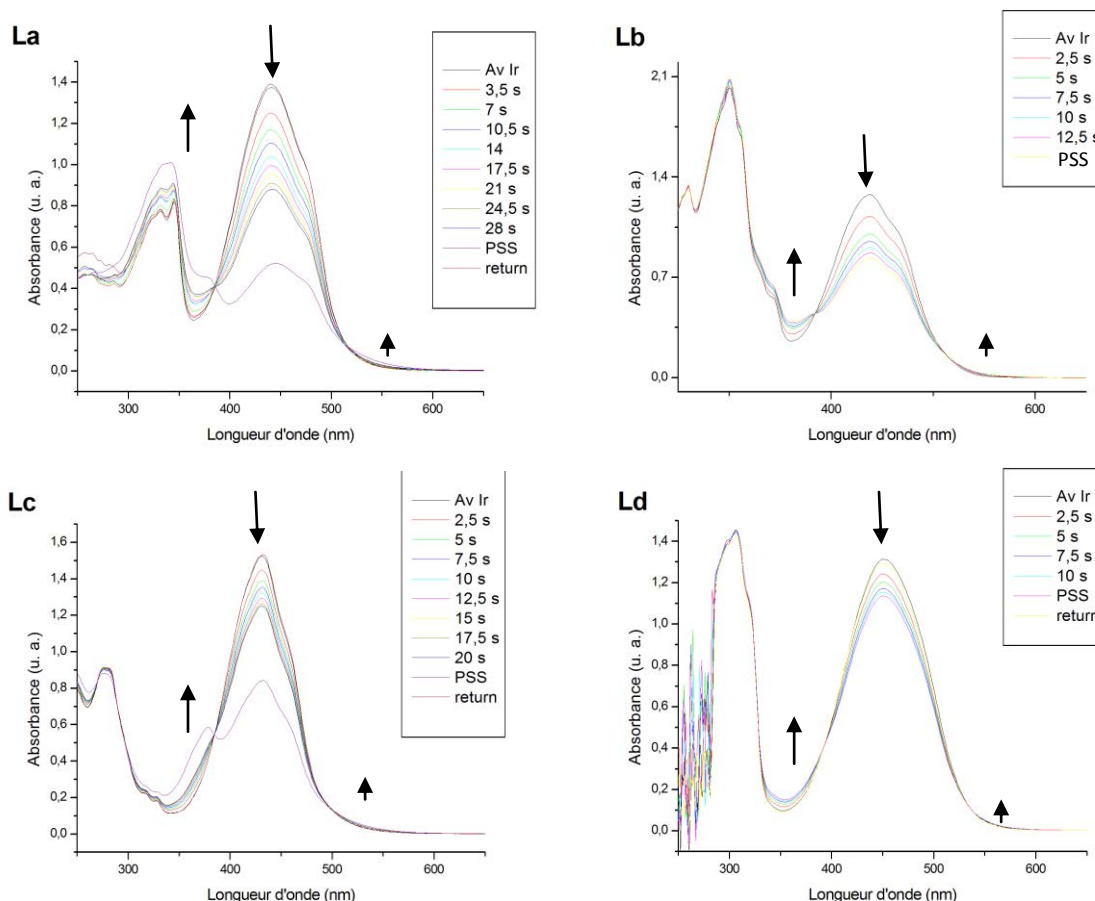


Figure 116: Evolution du spectre d'absorption en solution de La, Lb, Lc dans le méthylcyclohexane et de Ld dans le toluène sous irradiation lumineuse à 450 nm (PSS = état photo-stationnaire ; return = retour par voie thermique à l'état initial).

Afin de mettre en évidence de possibles effets de solvant, nous avons répété ces expériences dans des solvants de polarité plus élevée : dichlorométhane, acétonitrile. Dans ce dernier solvant, aucune transformation n'est observée, quelque soit le ligand **La-d**. Dans le dichlorométhane, une photo-isomérisation est observée. Cette transformation est toutefois limitée, avec une variation de l'absorbance beaucoup plus faible et des temps d'irradiation de plusieurs heures se sont avérés nécessaires à l'obtention de l'état photo-stationnaire.

Cette observation est significative de la compétition entre le processus de photo-isomérisation et les transferts de charges propres aux molécules polaires, favorisés par un milieu plus polaire. La différence de structure de nos ligands aurait dû induire une différence de comportement vis-à-vis des solvants avec un ordre de sensibilité à la polarité du solvant comme ceci : **Lc** > **La** > **Lb**. Les résultats expérimentaux montrent un comportement similaire à tous les ligands, ne permettant pas de les classer selon ce critère.

Les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus dans le MCH (dans le toluène pour le ligand **Ld** car il n'était pas soluble dans le MCH), les rendements quantiques de photo-isomérisation ont été mesurés ainsi que les temps de demi-vie $\tau_{1/2}$ de l'état photo-stationnaire (PSS), le retour à l'état initial par voie thermique (dans le noir à température ambiante) étant rapide (quelques minutes).

ETUDE CINETIQUE DE PHOTO-ISOMERISATION

Pour les quatre ligands, les rendements quantiques de photo-isomérisation trans \rightarrow cis (Φ_{t-c}) ont été mesurés ainsi que les temps de demi-vie ($\tau_{1/2}$)

Les rendements quantiques de photo-isomérisation sont mesurés par rapport à des valeurs déjà publiées dans la littérature, de façon analogue aux mesures de rendements quantiques de luminescence. Pour notre part nous avons employé une méthode détaillée dans l'ouvrage de référence *Handbook of Photochemistry*, **2006**, *Taylor & Francis Group*¹⁹. Elle repose sur une mesure de rendements quantiques par rapport à la photo-décomposition de l'oxalate de Fer(III). Celui-ci est utilisé comme actinomètre depuis les travaux de Hatchard et Parker²⁰. Sa décomposition entraîne la libération d'ions libre Fe^{2+} , la quantité d'ions libérés est suivie par la conversion en complexe tris-phenantroline $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3$. La formation du complexe est quantifiée par spectroscopie d'absorption ($\epsilon = 11000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$; $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$). De façon intéressante, le rendement quantique de l'oxalate de fer (III) a été mesuré à de multiples longueurs d'onde. Dans nos études, nous avons effectué les mesures à 450 nm, $\Phi_{\text{Fe}^{2+}}^{450} = 0.85$ pour $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^{3-}] = 0.15 \text{ mol.L}^{-1}$ ¹⁹.

Les mesures de rendements quantiques ont été effectuées dans le toluène (PhMe) ou le MCH en solution concentrée afin de considérer que la totalité de la lumière a été absorbée. Les paramètres instrumentaux ont été identiques pour toutes les mesures (Ouverture de Slit à 15, irradiation de 2,5 s à 450 nm). La mesure est faite au tout début de la réaction de photo-isomérisation (les premières secondes) afin de considérer la concentration en isomère cis quasi-nulle et donc permet de négliger la réaction inverse (cis \rightarrow trans) qui se produit à la même longueur d'onde.

L'absorbance relative de l'azobenzène ($| \text{Abs}_t - \text{Abs}_0 |$) en fonction du temps d'irradiation t nous donne une droite passant par zéro. La pente k de la droite nous permet de déterminer le rendement quantique suivant la formule :

$$\Phi_{\text{Ligand}} = \Phi_{\text{Fe oxalate}} * (k_{\text{Ligand}} * [\text{c}]_{\text{Fe oxalate}}) / ([\text{c}]_{\text{Ligand}} * k_{\text{Fe oxalate}}).$$

Comme nous pouvons le voir dans le tableau 14, les rendements quantiques de photo-isomérisation se situent entre 7 et 13 %. Ces valeurs sont difficilement comparables à celles trouvées dans la littérature. Nous pouvons donner, à titre de comparaison, la valeur pour l'azobenzène dans l'hexane à 439 nm qui s'établit à 0,25²¹. Les valeurs pour le du 4-diméthylamino-4'-nitroazobenzène et du 4-diméthylamino-3-méthyl-4'-nitroazobenzène sont reportés avec respectivement des valeurs de 0,02 et 0,16²². Ces résultats pouvaient paraître plus pertinents puisqu'il s'agit de systèmes « push-pull ». Cependant elles ont été mesurées dans le propanol à -110 °C. Or, il est connu que les rendements quantiques varient grandement en fonction de la nature du solvant et de la température et il nous paraît difficile de s'en servir comme point de comparaison.

Un article récent de G. O. Williams *et. al.*²³ cite des valeurs pour DO1^k et DR1 à 0.23 et 0.19 respectivement. Ces mesures, qui ont été effectuées dans le toluène, sont donc du même ordre de grandeur que celles que nous présentons.

La valeur pour **Ld** nous paraît cependant faible au regard de celles citées pour des composés, DO1 et DR1, de structures analogues.

Nous avons aussi mesuré le rendement quantique du ligand **La** dans le THF. Sa valeur est proche de la moitié de celle mesurée dans le MCH. Ces résultats apportent un élément supplémentaire à l'hypothèse

^k DO1 pour Disperse Orange 1 : 4-aniline-4'-nitroazobenzène.

précédente. La polarité du solvant influence la stabilité des transitions de type ICT. L'augmentation de la polarité entraîne la stabilisation de la transition ICT, faisant mécaniquement chuter les rendements quantiques d'isomérisation.

Tableau 14 : Rendements quantiques de photo-isomérisation des ligands La à Ld.

Composés	ϵ_{\max} (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Solvant	ϕ_{t-c}
La	26500	MCH	0,13
La	26500	THF	0,067
Lb	34000	MCH	0,085
Lc	30000	MCH	0,095
Ld	27000	PhMe	0,071
[Fe(C ₂ O ₄) ³⁻]	11000	H ₂ SO ₄ 0.05 M	0,85

Nous avons ensuite mesuré l'évolution du retour thermique de l'isomère cis vers l'isomère trans dans le méthylcyclohexane (toluène pour **Ld**). La solution est dans un premier temps irradiée à 450 nm jusqu'à atteindre l'état photo-stationnaire. Puis la cuve est placée dans le spectromètre d'absorption et l'évolution de l'absorbance au λ_{\max} est mesurée en fonction du temps. Les spectres sont reportés dans la figure 116.

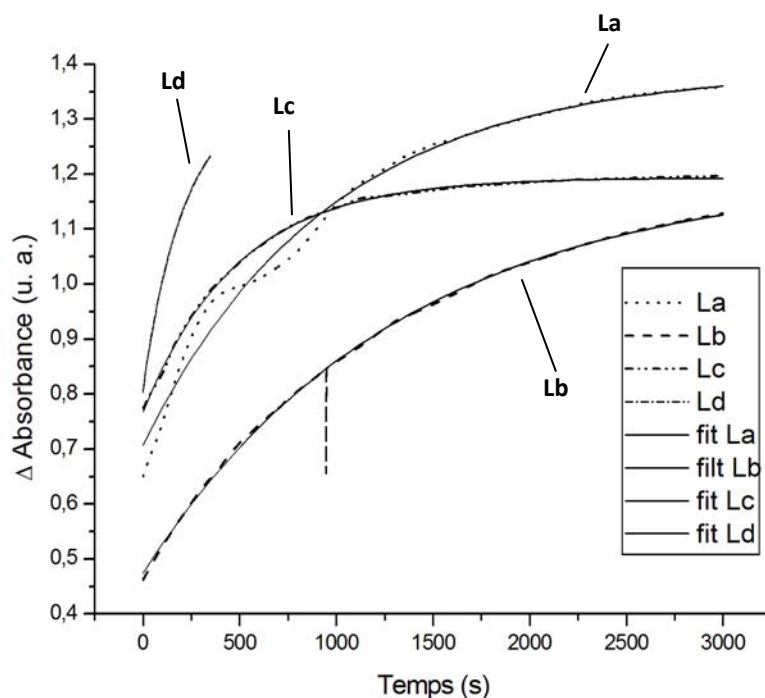


Figure 117 : Evolution de l'absorbance au λ_{\max} en fonction du temps pour La-d. Les courbes fines représentent les modélisations mathématiques.

Comme il est possible de le voir dans le tableau 15, le temps de demi-vie varie grandement en fonction de la nature du ligand, variant du simple au sextuple. Aucune relation n'a été trouvée entre le temps de demi-vie et les propriétés optiques des ligands (λ_{max} , ϵ_{max}). Nous pouvons cependant comparer ces résultats avec des valeurs déjà publiées dans la littérature sur des composés similaires. La constante de vitesse du 4-diméthylamino-4'-nitroAB dans le cyclohexane a déjà été reportée avec une valeur de $5.04 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ²⁴. S'agissant du processus cinétique de 1^{er} ordre, le temps de demi-vie équivaut à $\ln(2)/k_{\text{ct}}$ soit $\tau_{1/2} = 138 \text{ s}$. Cette valeur peut être directement comparée à celle trouvée pour **Ld** (211 s), étant du même ordre de grandeur. Pour les ligands **La** et **Lb** possédant une structure identique au 4-diméthylamino-4'-nitroAB, variant seulement par le groupement attracteur, les temps de demi-vie varient avec un facteur de 1 à 10. Cette série semble montrer une corrélation entre le $\tau_{1/2}$ et le caractère « push-pull ». En effet, plus le caractère « push-pull » augmente, plus le temps de demi-vie diminue avec une évolution **Ld** < **Lc** < **La** < **Lb**.

Tableau 15 : Valeurs des temps de demi-vie des ligands La à Ld.

Composé	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-3} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	Solvant	$\tau_{1/2} (\text{s})$
La	26,5	MCH	955
Lb	34	MCH	1320
Lc	30	MCH	488
Ld	27	PhMe	211

ETUDE DES PROPRIETES D'OPTIQUE NON LINEAIRE (ONL) DE 3^{EME} ORDRE

Les mesures de section efficace (δ_{TPA}) ont été effectuées au laboratoire IS2M à Mulhouse. Les ligands n'étant pas fluorescents à température ambiante, les mesures par fluorescence à deux photons (TPEF) ne peuvent être mises en œuvre. La technique Z-scan a donc été privilégiée²⁵.

Un laser femto-seconde de type Ti:Sapphire (Spectra-Physics, Mai-Tai), fréquence de 80 MHz, durée de l'impulsion de 100 fs, avec une gamme allant de 780 à 1000 nm a été utilisé. Une lentille convergente ($f = 10 \text{ cm}$) focalise le faisceau laser. L'échantillon avec une concentration de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est placé dans une cuve en quartz (1 mm d'épaisseur) puis est déplacé le long de l'axe Z de part et d'autre du point focal du laser. Le signal, enregistré par un photo-détecteur Ophir PD300 en fonction de la position sur l'axe z de la cuve. Plus la cuve se rapproche du point focal et plus le composé absorbe à deux photons donnant une courbe ayant une forme de cloche inversée (figure 122).

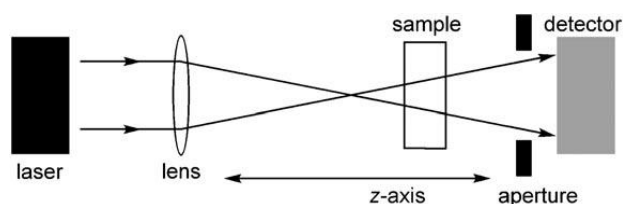


Figure 118 : Montage expérimental pour des mesures Z-scan

Afin d'éviter une surestimation des valeurs de section efficace, il est important de vérifier que le composé n'absorbe pas à un photon dans la gamme étudiée ainsi que d'effectuer des mesures à « un régime

femto » à une puissance modérée ($< 150 \text{ mW.cm}^{-2}$) pour éviter toute réabsorption de l'état excité (ESA). Pour s'en assurer, l'intensité de la lumière transmise doit être proportionnelle à la puissance du laser.

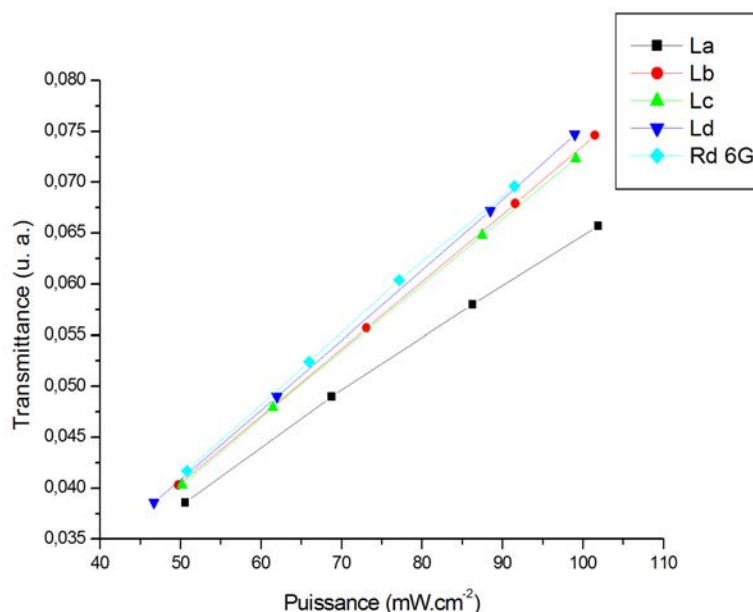


Figure 119 : Régime de linéarité des mesures Z-scan.

La Rhodamine 6G nous a servi de référence, et permis la calibration du montage expérimental. D'après les travaux de P. Sengupta *et. al.*²⁶, sa section efficace a été mesurée dans le méthanol à $\delta_{\text{TPA}} = 16.2 \pm 2.4 \text{ GM}$ à 806 nm.

Les mesures Z-scan des ligands **La-d** ont été conduites dans le dichlorométhane à des concentrations de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Un spectre de transmittance en fonction de la position de la cuve par rapport au point focal de la lentille est obtenu. Un modèle mathématique de type Lorentzien est utilisé pour modéliser la courbe permet de remonter à la section efficace du composé (figure 120).

La courbe claire dans la figure 122 représente la modélisation mathématique qui a été utilisée²⁷. Cette modélisation repose sur l'équation suivante (figure 120) à partir de laquelle nous avons été en mesure de déterminer la section efficace à deux photons en fonction de la longueur d'onde.

$$T(z) = 1 - \frac{\beta I_0}{2\sqrt{2}(1 + (\frac{z}{z_0})^2)}$$

Figure 120 : Equation exprimant la transmittance en fonction de l'indice de réfraction du solvant utilisé comme modélisation mathématique.

La transmittance **T** est exprimée en fonction du coefficient d'absorption non-linéaire **β** (à ne pas confondre avec le coefficient d'hyperpolarisabilité quadratique) et où **z₀** correspond à l'indice de réfraction du solvant utilisé et **I** la longueur du trajet optique.

La section efficace à deux photons δ peut ensuite être obtenue par la relation suivante :

$$\beta = \frac{\delta \cdot N_A \cdot d}{h\nu} 10^{-3}$$

Figure 121 : Equation exprimant la section efficace en fonction de β et d .

Avec h pour la constante de Planck, ν pour la fréquence du laser incident, N_A pour le nombre d'Avogadro et d pour la concentration du chromophore en mol.L⁻¹.

La ligne foncée de la figure 122 représente le signal obtenu après correction. La ligne claire représente la modélisation mathématique.

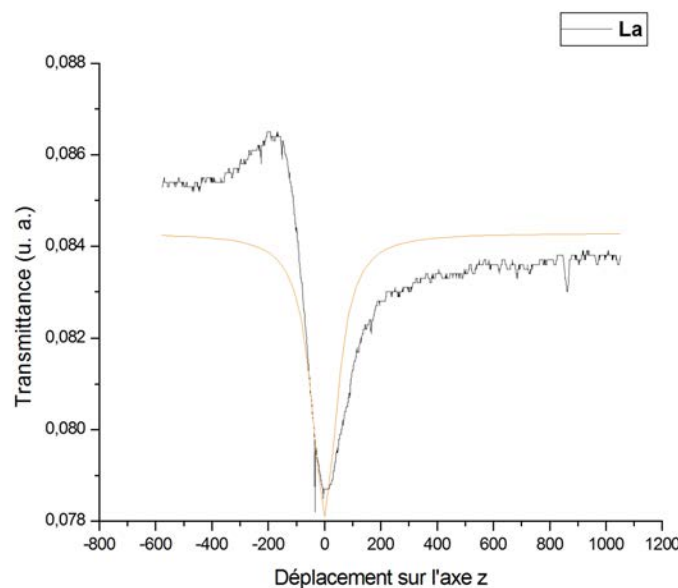


Figure 122 : Spectre Z-scan du ligand La (courbe bleu), modélisation mathématique de la courbe (courbe rouge).

Une mesure Z-scan de ce type est effectuée toutes les 15 nm sur une gamme allant de 800 à 1000 nm pour les ligands **La-Ld**. Les sections efficaces ont été mesurées avec une approximation de l'ordre de 15%.

Les spectres d'absorption à deux photons ont été comparés à ceux à un photon. Pour le ligand **La**, la superposition des spectres à un et deux photons est reportée dans la figure 123.

Les quatre ligands possèdent un comportement similaire avec un maximum d'absorption à deux photons aux alentours de 940 nm. Ce maximum correspond au maximum d'absorption à un photon pour les quatre ligands (transition π - π^* et n - π^* de l'azobenzène). On observe de nettes différences d'intensité entre les ligands.

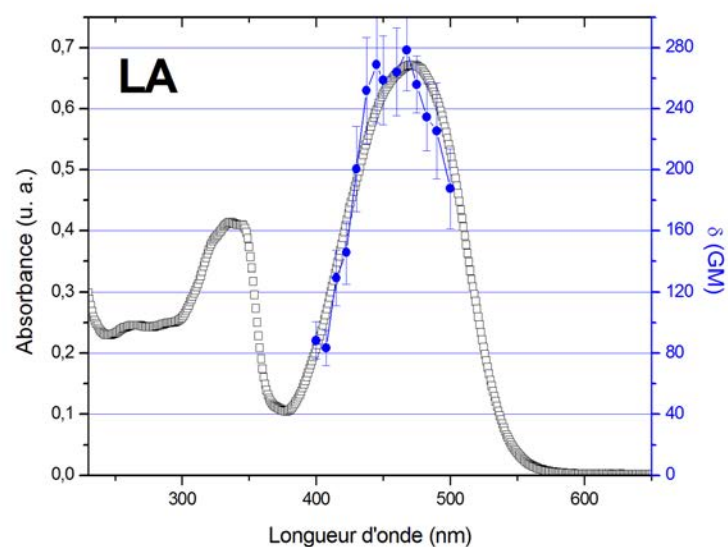


Figure 123 : Spectre d’absorption à 1 et 2 photons dans le CH₂Cl₂ à température ambiante.

La section efficace du ligand **La** est centrée sur la bande π - π^* de l’azobenzène avec des valeurs aux alentours de 278 GM. Les spectres à deux photons des trois autres ligands montrent un comportement similaire ainsi que des valeurs absolues de sections efficaces du même ordre de grandeur. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre I, pour les composés non-centrosymétriques, les transitions autorisées à un photon le sont aussi à deux photons ; ce qui est rarement le cas pour les composés centrosymétriques. Les travaux du groupe de C. R. Mendonça ont montré un comportement similaire pour des azobenzènes de type pseudo-stilbène dérivés du DR1²⁸.

Tableau 16 : Données spectroscopiques à 1 et 2 photons des ligands.

Composé	λ_{max} 1PA (nm)	ϵ_{max} (L.M ⁻¹ cm ⁻¹)	δ_{940} (GM)
La	472	28400	278
Lb	463	30300	110
Lc	459	35100	314
Ld	462	27100	85
DR1 ^l	515	-	163 ²⁹

Les quatre ligands possèdent leur maximum d’absorption à deux photons à 940 nm. Cette position correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ en absorption linéaire. Le composé **Ld** a une section efficace à deux photons du même ordre de grandeur que le DR1 (85 et 163 GM respectivement). La mesure du DR1 a été effectuée

^l Mesures effectuées dans le CH₂Cl₂ à 940 nm par la technique Z-scan, valeurs $\delta_{\text{TPA}} \pm 20\%$.

dans les mêmes conditions que pour nos ligands, il paraît donc surprenant d'obtenir une telle différence avec le ligand **Ld**.

On peut clairement observer deux groupes **La** et **Lc**, avec des valeurs de sections efficaces supérieures à 250 GM et un autre groupe, **Lb** et **Ld** avec des valeurs autour de 100 GM. Ces résultats montrent l'importance d'un chemin de conjugaison étendue sur la totalité du ligand. En effet, l'insertion de groupements bipyridine et triazole au sein du ligand **Ld** n'augmentent pas sa section efficace par rapport au DR1 car ils sont connectés de façon non-conjuguée à l'azobenzène. En revanche, le composé **Lc** qui possède la structure la plus réduite mais totalement conjuguée avec un fort transfert de charge intramoléculaire possède une section efficace presque quatre fois supérieure à celle de **Ld**.

Dans cette première partie de chapitre nous avons présenté la synthèse de quatre nouveaux ligands bipyridines comprenant un motif azobenzène. Ces ligands ont été entièrement caractérisés par les techniques spectroscopiques classiques (RMN, Absorption...). Les études photo-physiques ont montré qu'ils possédaient d'excellentes propriétés de photochromisme : réversibilité thermique totale, bons rendements quantiques. Ils ont aussi montré qu'ils étaient actifs en optique non-linéaire de 3^{ème} ordre avec des sections efficaces (δ_{TPA}) de l'ordre de 85 à 314 GM.

Dans la suite de ce chapitre, nous décrivons la complexation de ces ligands au ruthénium(II) pour former des complexes dipolaires. Ces complexes ont été caractérisés puis leurs propriétés photo-physiques étudiées, nous décrivons leurs comportements photochromiques.

SYNTHESE DES COMPLEXES DE RUTHENIUM

Les ligands azobenzènes **La**, **Lb**, **Lc** et **Ld** ont été complexés au ruthénium(II) pour former des complexes hétéroleptiques de type $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Bpy-Azo})(\text{PF}_6)_2$. Le ligand et le précurseur $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ sont mis en réaction dans un mélange EtOH/H₂O puis porté à reflux. La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince jusqu'à conversion totale des réactifs. Les complexes ainsi formés sont purifiés par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un éluant $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{KNO}_{3\text{sat}}$. adapté aux complexes de coordination chargés³⁰.

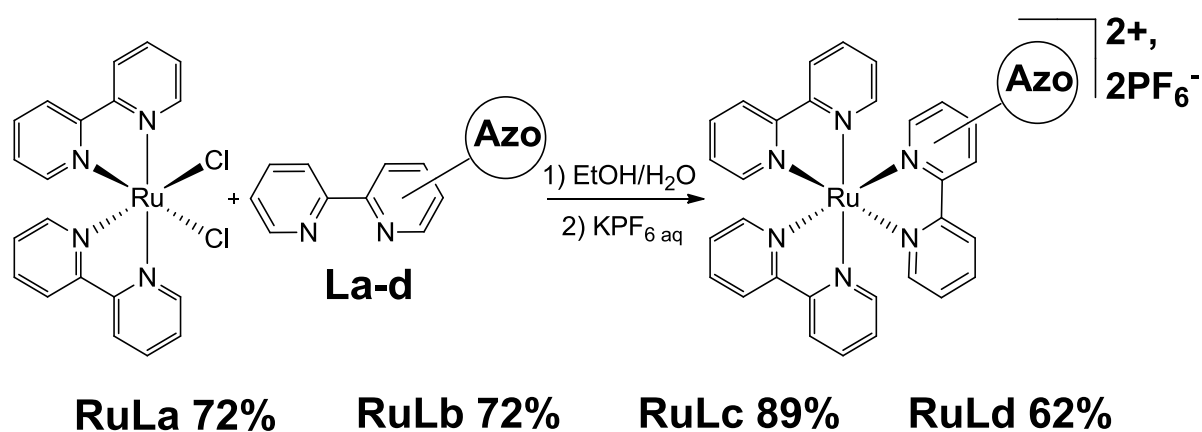


Figure 124 : Synthèse de complexes de ruthénium tris-bipyridine portant un fragment azobenzène.

La complexation du ligand **Le** au ruthénium a été tentée mais n'a pas fonctionné. Le groupement nitrile étant coordinant, il est possible qu'il empêche la complexation de la bipyridine au ruthénium.

CARACTERISATION DES COMPLEXES DE RUTHENIUM

Les quatre complexes ainsi synthétisés ont été caractérisés par RMN ^1H et ^{13}C .

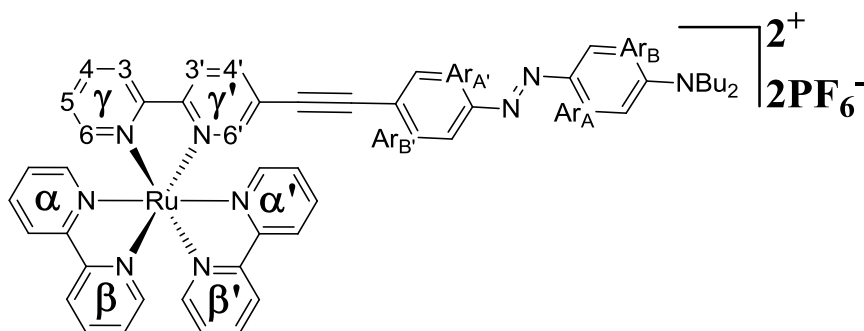
ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RMN ^1H 

Figure 125 : Structure du complexe de ruthénium RuLa.

Les protons des pyridines du complexe **RuLa**, et plus généralement toutes ceux des autres complexes, sont tous magnétiquement différents. Cependant, comme nous allons le voir, seul les groupements γ et γ' sont distincts. Pour α , α' , β et β' nous observons qu'un seul jeu de signaux. L'analyse du spectre COSY des complexes nous a permis d'attribuer tous les pics du spectre ^1H RMN à leurs hydrogènes respectifs.

Tableau 17 : Déplacements chimiques en ppm des complexes de ruthénium comparés à ceux des ligands.

Composé	H _{6'}	H ₆	H _{3'}	H ₃	H _{4'} ou H _{5'}	H ₄	H ₅	Ar _A	Ar _{A'}	Ar _B	Ar _{B'}	t
La	8.85	8.70	8.48	8.48	7.98	7.86	7.35	7.86	7.86	6.75	7.70	-
RuLa	7.80	7.75	8.51	8.50	8.19	8.13	7.52	7.85	7.82	6.74	7.60	-
Lb	9.20	8.72	8.52	8.46	8.39	7.83	7.33	7.87	7.91	6.70	8.01	8.36
RuLb	7.90	8.32	8.71	8.60	8.56	8.44	7.49	7.83	7.92	6.81	7.98	8.32
Lc	8.76	8.43	8.73	8.73	7.66	7.82	7.31	7.91	-	6.69	-	-
RuLc	7.82	7.72	8.70	8.50	7.84	8.10	7.51	7.96	-	6.79	-	-
Ld	9.04	8.69	8.47	8.41	8.27	7.83	7.32	7.93	7.93	6.78	8.32	7.80
RuLd^m	8.08	7.80	8.49	8.53	8.31	8.13	7.48	7.79	7.93	6.75	8.31	8.01

La complexation des ligands au ruthénium n'entraîne pas de changements majeurs sur les spectres RMN ^1H . On peut toutefois remarquer le blindage assez important des protons H₆ et H_{6'} des groupements pyridines dû à l'appauvrissement en électrons des atomes d'azote et par ricochets, des atomes de carbone les plus proches (H₆ et H_{6'}).

^m Mesures effectuées dans le CD₃CN.

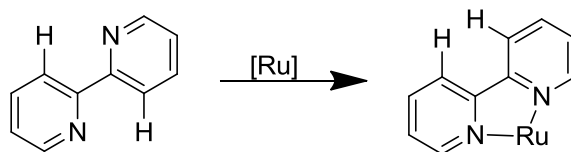


Figure 126 : Représentation de la conformation d'une 2,2'-bipyridine avant et après complexation au ruthénium.

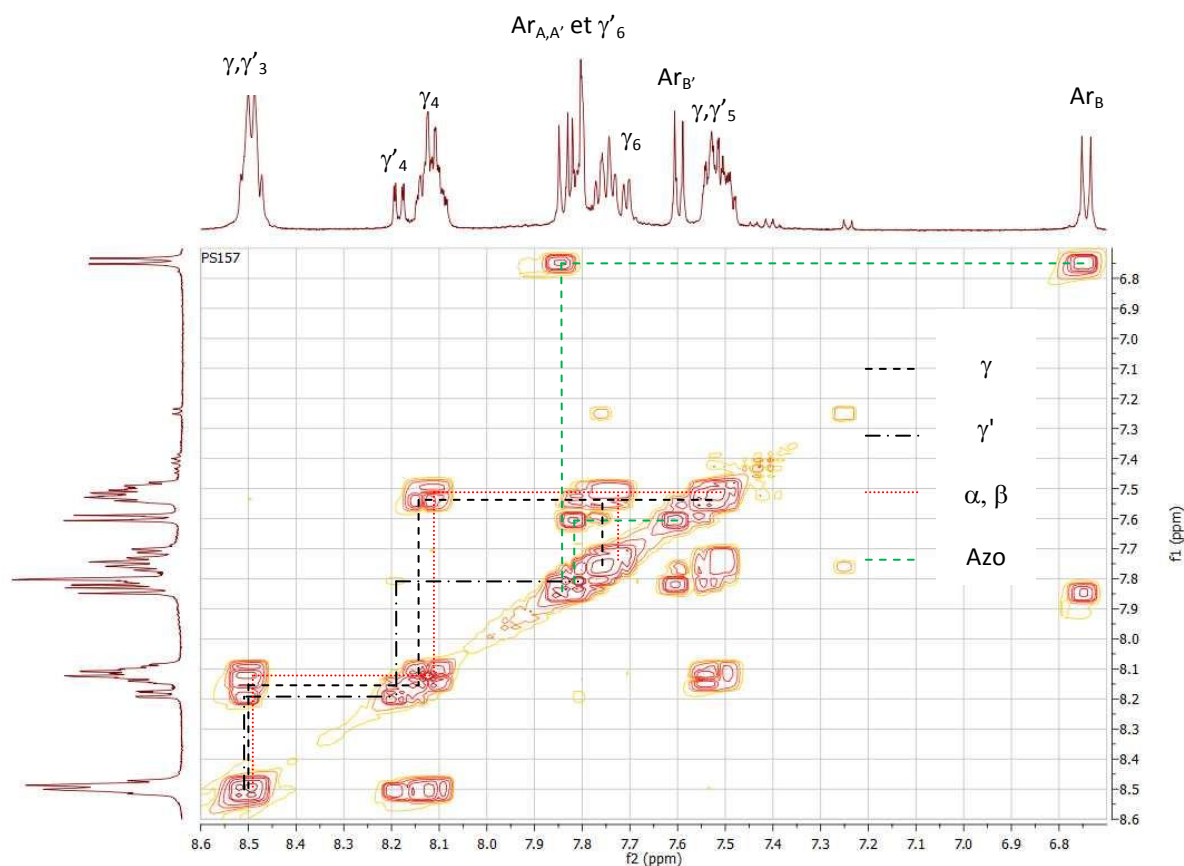


Figure 127 : Spectre RMN ^1H et COSY de RuLa dans le CD_2Cl_2 .

Les protons des pyridines α et β sont facilement repérable en RMN COSY. Les spots intenses, représentant les couplages de type 3J , nous permettent, à partir des protons les plus déblindés (H_3), d'assigner les protons 4, 5 et 6. On notera que la large surface des spots indiquent que les pyridines α , α' , β et β' sont magnétiquement différents mais qu'il nous est impossible de les différencier par analyse RMN ^1H et COSY. Les protons des pyridines γ et γ' se trouve eux aussi dans les mêmes régions spectrales. Pour γ , la position des pics correspondant aux protons 3, 4, 5 et 6 se retrouvent au même endroit que ceux de α et β . L'analyse COSY permet d'identifier des spots spécifiques pour ces protons. Les protons de la pyridine γ' sont quand à eux légèrement déplacés en raison de la substitution en position 5. Nous observons donc un couplage de type 3J entre les protons 3 et 4, avec le proton γ'_4 reconnaissable à 8.2 ppm avec son couplage de type doublet de doublet (dd). On observe aussi un spot de très faible intensité, correspondant à un couplage de type 4J avec le proton γ'_6 . Enfin, les protons appartenant au groupement azobenzène sont facilement remarquable avec la forme caractéristique de leurs spots en COSY et leurs constantes de couplage élevées ($^3J > 8.5 \text{ Hz}$).

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION

Ces complexes ainsi formés ont été étudiés en spectroscopie d'absorption et d'émission dans le dichlorométhane à température ambiante et à des concentrations de l'ordre de 10^{-6} mol.L⁻¹.

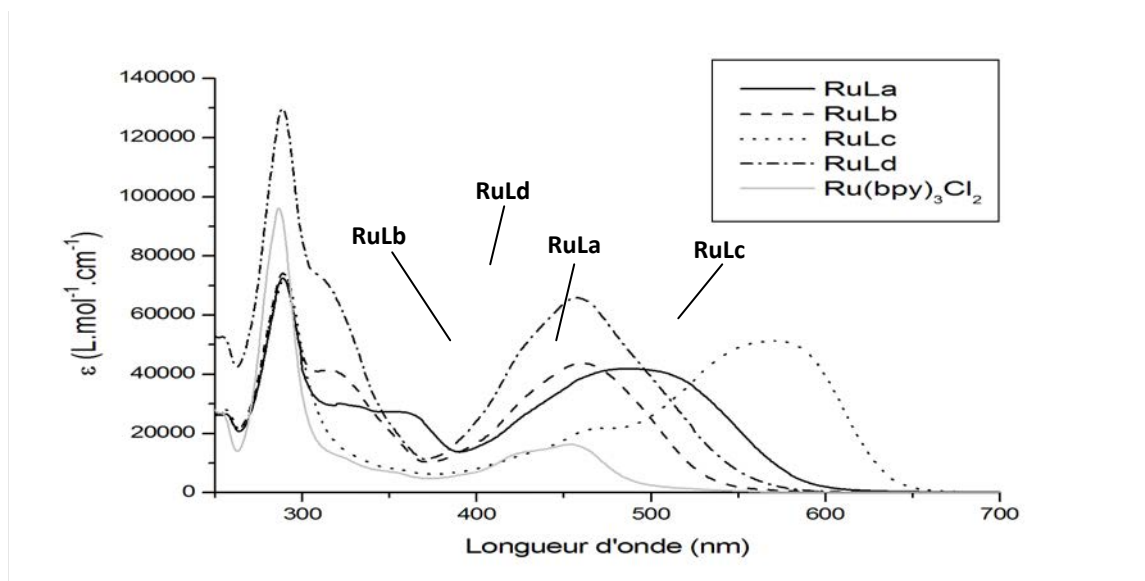


Figure 128 : Spectre d'absorption des complexes RuLa-d dans le dichlorométhane à température ambiante [c] $\approx 10^{-6}$ M.

Les spectres d'absorption des complexes présentent des profils différents de ceux de leurs ligands **La-d** d'origine. Le comportement des complexes est aussi très différent suivant le ligand. Alors que les spectres des ligands présentent tous une bande d'absorption centrée à 450 nm environ, que nous avons attribuée aux transitions $n-\pi^*$ $\pi-\pi^*$ de l'azobenzène, la position de ces transitions varie de 460 à 572 nm suivant le complexe **RuLa-d** considéré.

L'introduction du fragment $\text{Ru}(\text{bpy})_2$ a une grande influence sur les spectres d'absorption. Les complexes **RuLb** et **RuLd**, pour lesquels la conjugaison électronique est rompue entre le fragment $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ et l'azobenzène, à cause du lien triazole, n'ont pas de déplacement notable de la bande $\pi-\pi^*$ de l'azobenzène. Le comportement hyperchrome est dû à l'apparition de la bande MLCT caractéristique du ruthénium, à laquelle les transitions $\pi-\pi^*$ de l'azobenzène se superpose.

Pour **RuLb** et **RuLd**, on observe un λ_{max} similaire à celui des ligands respectifs, **Lb** et **Ld**. Dans le cas des complexes **RuLa** et **RuLc**, cette bande est déplacée vers le rouge de 15 nm et de 113 nm respectivement. Le déplacement prononcé de la bande $\pi-\pi^*$ de l'azobenzène pour **RuLc** laisse apparaître une autre bande à 465 nm qui pourrait correspondre à une transition de type MLCT.

Tableau 18 : Données spectroscopiques des complexes RuLa-d dans le CH₂Cl₂ à température ambiante, [c] ≈ 10⁻⁶ M.

Composé	Solvent	λ_{abs} (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-2}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
RuLa	DCM	289, 321, 353, 487	73, 30, 27, 42
RuLb	DCM	289, 316, 462	74, 41, 44
RuLc	DCM	290, 474, 572	73, 22, 51
RuLd	DCM	289, 460	130, 66
Ru(bpy) ₃ Cl ₂ ³¹	CH ₃ CN	296, 450	102, 16

Les complexes **RuLa** et **RuLc**, au sein desquels la conjugaison est maintenue, présentent un déplacement vers le rouge de leur bande d'absorption dans le visible en accord avec l'augmentation du caractère électro-accepteur de la bipyridine. Comme nous pouvons le voir sur la figure 129, le spectre du complexes **RuLc** est très déplacé vers le rouge par rapport à celui du ligand **Lc**. En effet, le groupement azo étant placé en *para* d'un site de coordination, on peut attendre une forte sensibilité du comportement de cet azobenzène face à la coordination par un métal. De ce fait, on peut supposer que l'augmentation du caractère électro-accepteur (par complexation au ruthénium) a un effet très important sur le déplacement de la bande $\pi-\pi^*$ de l'azobenzène passant de 459 nm pour le ligand **Lc** à 572 nm pour le complexe.

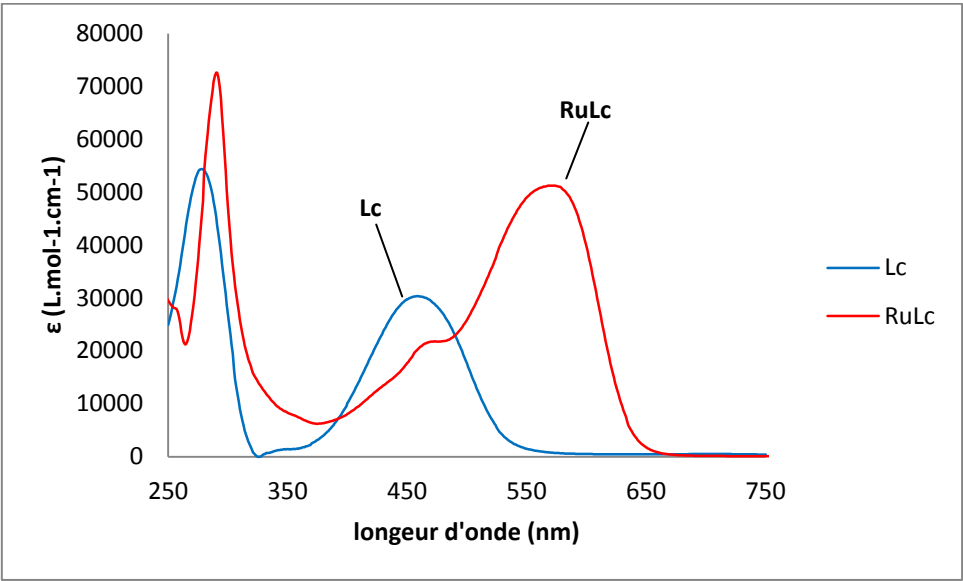


Figure 129 : Comparaison des spectres d'absorption de Lc et RuLc dans le DCM à température ambiante.

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION

Des mesures de luminescence en atmosphère inerte ont été effectuées à température ambiante dans le dichlorométhane sur les complexes **RuLa** à **RuLd**. La longueur d'onde d'excitation est commune aux quatre complexes et pour la référence (λ_{ex} = 450 nm).

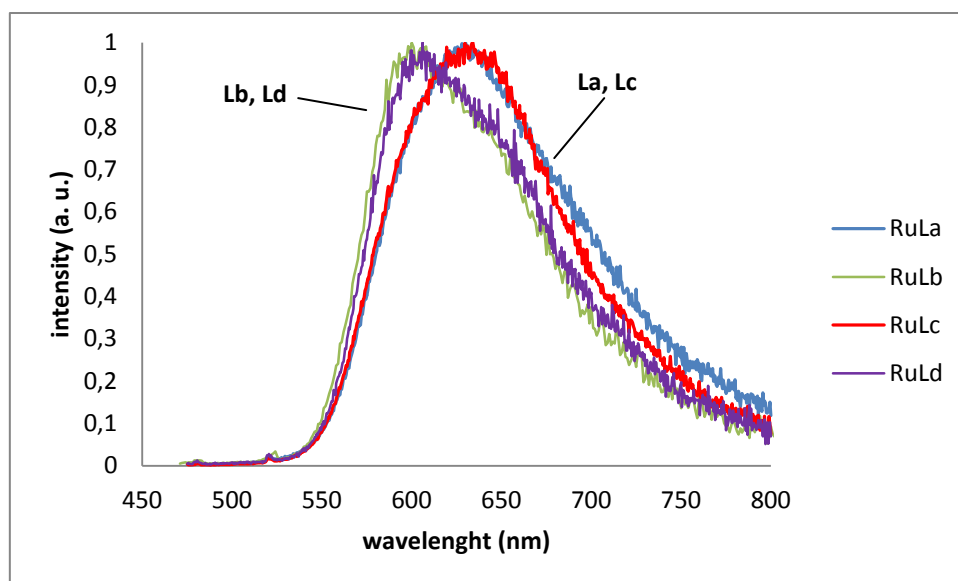


Figure 130 : Spectres d'émission sous atmosphère inerte des complexes dans le DCM.

Là encore, nous retrouvons une distinction entre les complexes formés d'un ligand azobenzène comportant un groupement triazole (**RuLb** et **RuLd**) et ceux formés avec un lien conjugué (**RuLa** et **RuLc**) avec un déplacement vers le rouge de la bande d'émission de l'ordre de 30 nm. Cette luminescence très faible ($\Phi_{em} < 1\%$) est fortement affectée par la présence d'oxygène, elle semble donc résulter de la phosphorescence résiduelle de la transition 3MLCT du motif $Ru(bpy)_3$ centrée à 620 nm. Les données spectrales sont rappelées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 19 : Données spectroscopiques des complexes.

Composé	Solvant	λ_{max} (nm)	λ_{em} (nm)	$\Phi_{em} \cdot 10^2$ (under Ar)
RuLa	DCM	487	630	0,31
RuLb	DCM	460	601	0,34
RuLc	DCM	572	634	0,52
RuLd	DCM	458	606	0,038
$Ru(bpy)_3Cl_2$ ³¹	CH_3CN	450	621	9,40

Les valeurs de rendements quantiques de luminescence semblent faibles tant au regard des valeurs du composé de référence $Ru(bpy)_3Cl_2$ que de celles des complexes décrits dans le chapitre II.

Dans le cas des complexes **RuLb** et **RuLd**, l'émission à 601 et 606 nm respectivement se situe clairement au-delà de l'absorption de plus basse énergie centrée vers 460 nm et dont le pied de la bande se situe vers 580 nm. La bande d'absorption recouvre plusieurs transitions : $\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$ mais aussi probablement $MLCT$. Les niveaux de ces transitions étant très proches, on peut supposer que le peuplement du niveau π_{azo}^* se fera au détriment du niveau π_{bpy}^* et donc du croisement inter-système (ISC). C'est pourquoi, l'émission 3MLCT serait partiellement éteinte tant pour **RuLb** que pour **RuLd**, phénomène provoqué par une compétition entre plusieurs processus photo-physiques, photochromisme en tête.

Dans le cas du complexe **RuLa**, le faible rendement quantique d'émission observé pourrait trouver une origine, proche de celle suggérée par H. Nishihara lors de l'études des complexes $Ru(Azo)$ et $Ru(Azo)Ru$, à savoir une proximité énergétique des niveaux $^1MLCT^*$ et $^1\pi_{azo}^*$. H. Nishihara indiquait que cette proximité

s'exerçait au détriment du photochromisme des composés considérés parce que le niveau π^* se dépeuplait au profit de $^1\text{MLCT}^*$. Nous proposons qu'ici, du fait du caractère « push-pull » du fragment azobenzène, renforcé par la coordination de la bipyridine au centre métallique, la situation serait inversée et que le niveau $^1\text{MLCT}^*$ contribuerait partiellement au peuplement du niveau π^* de plus basse énergie, au détriment du croisement inter-système.

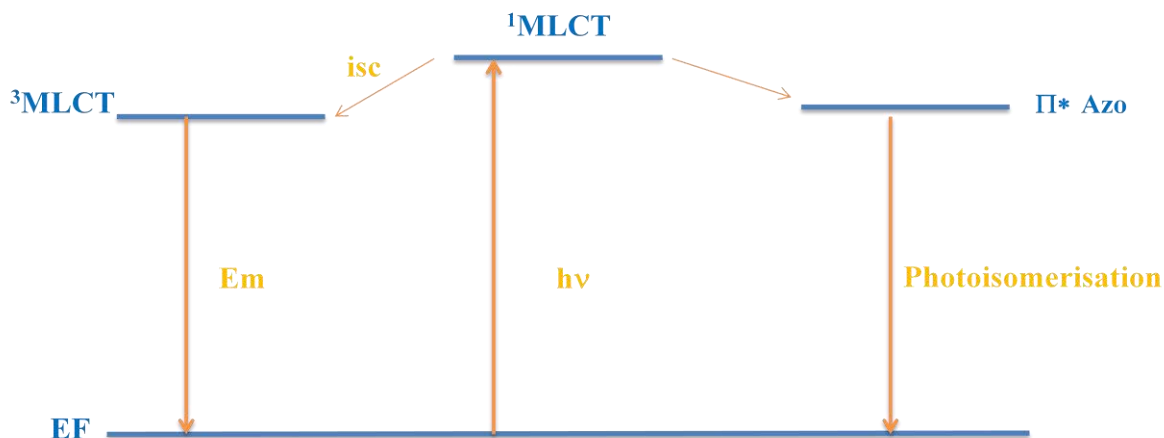


Figure 131 : Représentation des niveaux d'énergies π_{azo}^* et π_{bpy}^* ainsi que des processus photo-physiques associés.

Concernant le complexe **RuLc**, les deux transitions MLCT et $\pi\text{-}\pi^*$ sont bien distinctes. En revanche, la bande d'émission est recouverte partiellement par la bande d'absorption de plus basse énergie qui s'étend de 500 à 680 nm, il est donc possible qu'un phénomène de réabsorption puisse apparaître dans ce cas. On ne peut totalement exclure que, comme pour le cas de **RuLa**, que le niveau d'énergie $^1\text{MLCT}^*$ se dépeuple au profit du niveau $^1\pi_{\text{azo}}^*$.

Il est à noter que l'excitation du complexe **RuLc** à 550 nm n'a pas donné lieu à une émission de luminescence. Si cette transition est effectivement une transition $\pi\text{-}\pi_{\text{azo}}^*$, il paraît logique qu'elle ne soit pas émissive, au regard des études de spectroscopie d'émission des ligands suggérant que nous avons fait dans les mêmes conditions (solvant, température, concentration).

PHOTOCHROMISME DES COMPLEXES SUIVI PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

Pour des raisons de solubilité, le photochromisme des complexes n'a pu être étudié dans les mêmes conditions que celles appliquées aux ligands. Les mesures ont été effectuées à température ambiante dans le THF avec des concentrations de l'ordre 10^{-5} M. Le complexe **RuLb** n'a pu être étudié du fait de sa trop faible solubilité dans le THF.

Dans ces conditions, seul le complexe **RuLa** montre des propriétés photochromes intéressantes. Le photochromisme des composés **RuLc** et **RuLd** est pratiquement inexistant. Nous associons cette observation au caractère Donneur-Accepteur marqué de ces systèmes et à la polarité du THF, favorisant la concurrence entre le transfert de charge intramoléculaire (ICT) et le photochromisme au détriment de ce dernier.

Le complexe **RuLa**, du fait d'une extension de conjugaison, semblerait moins sensible à ces effets. Nous en avons donc étudié plus finement les caractéristiques en termes de photochromisme.

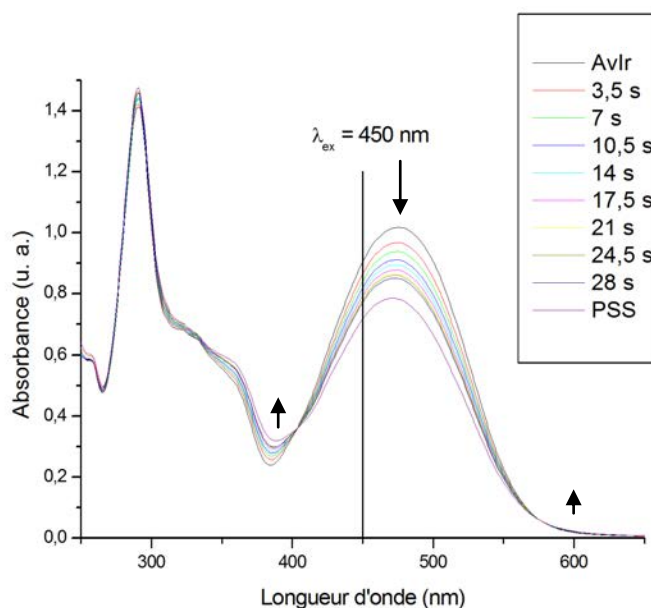


Figure 132 : Evolution du spectre d'absorption du complexe RuLa dans le Me-THF sous irradiation lumineuse à 450 nm.

On peut remarquer le même comportement que celui du ligand **La** : l'augmentation de l'intensité de la bande dans l'UV, la diminution de celle dans le visible. Ces deux bandes ne recouvrant pas uniquement des transitions liées à l'azobenzène, les modifications spectrales sont un peu plus modestes que pur **La** mais néanmoins elles sont caractéristiques d'une isomérisation trans \rightarrow cis avec la présence de deux points isosbestiques à 403 et 577 nm. L'état photo-stationnaire est atteint en deux minutes environ et un retour thermique jusqu'au spectre initial est observé à température ambiante dans le noir en quelques minutes. On observe aussi, comme pour le ligand, l'apparition d'une nouvelle bande de plus basse énergie correspondant probablement au déplacement bathochrome de la transition $n-\pi^*$

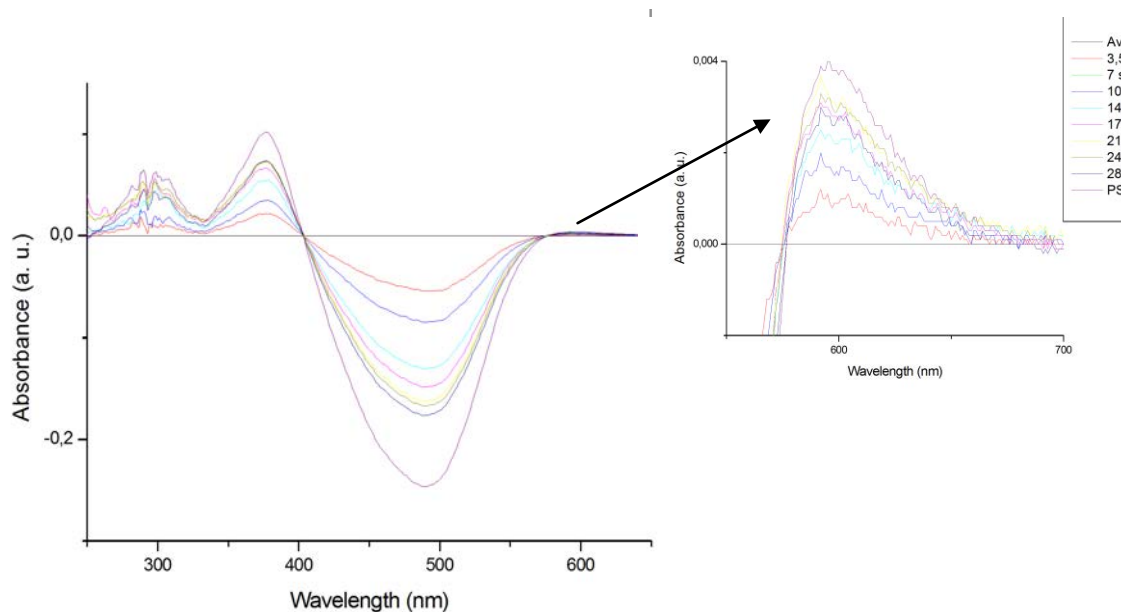


Figure 133 : Différence d'absorbance entre l'état initial et l'instant t en fonction du temps d'irradiation.

Après irradiation du complexe **RuLa** à 450 nm jusqu'à son état photo-stationnaire, la solution est placée dans le noir pour quelques minutes. L'acquisition d'un nouveau spectre d'absorption montre un retour total à l'état initial, la réaction est donc totalement réversible.

Comme pour les ligands, la cinétique de photo-conversion a été quantifiée, les rendements quantiques de photo-isomérisation (ϕ_{t-c}) ainsi que les temps de demi-vie ($\tau_{1/2}$) de l'isomère cis ont été mesurés. Comme les mesures pour le complexe ont été faites dans le THF, nous avons effectué à nouveau les mesures pour le ligand **La** dans ce solvant afin de pouvoir comparer les valeurs. Pour **La**, le rendement quantique diminue de moitié, ce qui est à mettre en relation avec l'augmentation de polarité du solvant. Par contre, la durée de vie de l'espèce cis reste inchangée.

Tableau 20 : Comparaison des données spectroscopiques des composés La et RuLa.

Composé	ϵ_{\max} (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Solvant	ϕ_{t-c}	$\tau_{1/2}$ (s) ⁿ
La	26500	THF	0,067	955
RuLa	42000	THF	0,031	330

On peut voir que l'introduction du ruthénium modifie profondément le photochromisme de l'azobenzène. Le rendement quantique de photo-isomérisation ainsi que le temps de demi-vie de l'isomère cis diminuent d'un facteur trois environ.

Parmi les quatre complexes, seul **RuLa** présente des propriétés photochromiques remarquables. Des travaux précédents menés principalement par le groupe de H. Nishihara¹ sur des complexes de type Ru(bpy)₃ ou Ru(tpy)₂ portant un azobenzène ont montré qu'il n'était pas aisé d'obtenir de la photochromie pour ce type de complexes, la plupart sont soit très faibles, soit éteints. Des études d'absorption transitoire sur ces complexes ont montré un transfert d'énergie partiel de l'azobenzène vers le complexe (peuplement de ¹MLCT) qui va à l'encontre de la photo-isomérisation.

Dans notre cas, l'utilisation d'azobenzène de type pseudo-stilbène nous prémunit de ce type de problèmes puisque la transition $\pi-\pi^*$ est largement déplacé vers les plus basses énergies, empêchant un transfert de cette transition vers la MLCT. Au contraire, l'inversion des positions relatives de ces transitions dans notre cas pourrait favoriser un transfert d'énergie de la MLCT vers la $\pi-\pi^*$, d'où les faibles rendements quantiques de luminescence observés. Mais dans un même temps, la complexation entraîne l'augmentation de la force de l'accepteur (bipyridine) qui renforce le caractère ICT de ces composés. La stabilisation de cette transition rend donc le complexe **RuLa** plus sensible à la polarité du milieu et entraîne une chute du rendement quantique d'isomérisation.

ETUDE DES PROPRIETES D'OPTIQUE NON LINEAIRE (ONL) DE 3^{EME} ORDRE

Comme pour les ligands, les complexes **RuLa** à **RuLd** ont été étudiés en optique linéaire de 3^{ème} ordre. Ces composés n'étant que très peu luminescents, les sections efficaces (δ_{TPA}) ont là aussi été mesurées par la technique Z-scan.

ⁿ Mesuré dans le MCH pour **La**.

Résultats obtenus en Z-scan

Les quatre complexes présentent un comportement similaire. Comme pour les ligands, la bande d'absorption à deux photons est centrée aux alentours de 940 nm. Cette position correspond à la bande d'absorption de plus basse énergie à un photon recouvrant les transitions MLCT et π - π^* . Nous n'observons pas d'effet bathochrome mais en revanche un fort effet hyperchrome. En fait, les sections efficaces à deux photons des complexes sont entre 3 et 10 fois plus élevées que celle des ligands. La section efficace du complexe Ru(bpy)₃Cl₂ étant quasiment nulle ($\delta_{880} = 4.3$ GM), nous attribuons cette augmentation principalement à l'accroissement du caractère accepteur d'électrons de la bipyridine. En effet, comme nous l'avons décrit dans le chapitre I, le renforcement du caractère « push-pull » permet généralement d'augmenter significativement les sections efficaces à deux photons des dipôles.

Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux obtenus au chapitre II. L'augmentation des sections efficaces résultant de la complexation des ligands **Bpy 1-3** au ruthénium étaient similaires à celles de ces ligands.

Nous observons aussi une augmentation très importante de la section efficace aux alentours de 800 nm (400 nm à un photon) pour atteindre 1580 GM à 806 nm dans le cas de **RuLa**. Les quatre complexes ont le même comportement, on peut donc raisonnablement penser qu'il s'agit là d'un comportement commun à cette classe de molécules plutôt qu'à un artefact apparaissant lors des mesures.

Nous avons résumé les données de spectroscopie d'absorption à un et deux photons dans le tableau ci-dessous :

Tableau 21 : Données spectroscopiques des complexes.

Composé	λ_{\max} 1PA (nm)	λ_{\max} 2PA (nm)	δ_{940} (GM)	δ_{\max} (GM)/ λ_{\max} (GM)
RuLa	487	806	848	1580 (806)
RuLc	465, 572	806	826	1510 (806)
RuLd	458	806	850	1913 (806)
Ru(bpy) ₃ Cl ₂ ³²	450	880	-	4.3 ^o

Les valeurs importantes obtenues aux alentours de 800 nm pour les sections efficaces de complexes azobenzène n'ont pas d'équivalents dans les mesures du chapitre II et nécessitent d'être discutées.

Dans la littérature plusieurs exemples de composés non-centrosymétriques présentent un comportement semblable à l'approche du pied du spectre d'absorption^{28, 33}. Les auteurs décrivent ce comportement sans pour autant apporter une réponse satisfaisante.

Dans notre cas, nous avons envisagé plusieurs hypothèses.

Tout d'abord, il est logique que l'augmentation du caractère « push-pull » entraîne une augmentation de la section efficace. Cette explication peut être considérée comme satisfaisante pour **RuLa** et **RuLc** (X 5 par

^o Dans l'eau à 880 nm. $\delta_{\text{TPA}} \pm 15\%$.

rapport au ligand car il s'agit de complexes où l'azobenzène est conjuguée avec le centre métallique. En revanche, la complexation du ligand **Ld** ne devrait pas entraîner une augmentation significative de la section efficace or, c'est là qu'elle est la plus forte, puisqu'elle est multipliée par 22.

La seule augmentation du caractère « push-pull » ne suffit pas à expliquer cette augmentation.

En second lieu, nous pouvons soupçonner que ces complexes absorbent à un photon à cette longueur d'onde (≈ 800 nm), ce qui aurait entraîné une surestimation de la valeur de la section efficace mesurée. Nous avons effectué un spectre d'absorption des complexes à une concentration élevée ($> 10^{-3}$ M) et nous avons vérifié que les complexes sont totalement transparents dans cette zone.

Nous avons émis l'hypothèse que ces résultats étaient dus à la formation d'un état excité de type triplet à longue durée de vie absorbant à ces longueurs d'onde, faussant ainsi la mesure. Nous avons effectué à nouveau les mesures de sections efficaces mais cette fois-ci en présence de pérylène. En effet, le pérylène est connu pour être un « quencher » de l'état triplet, empêchant ainsi la formation de cet état excité. Les mesures en présence de pérylène ont donné des résultats sensiblement similaires.

Nous pouvons donc supposer que ce phénomène résulte tout de même de la formation d'une espèce transitoire, possédant une durée de vie longue (supérieure à la fenêtre de travail en Z-scan : 12 ns) qui absorberait à ces longueurs d'onde. Il s'agit probablement d'une espèce à séparation de charges entre le groupement donneur -NBu₂ de l'azobenzène et le centre métallique.

A ce stade, des études d'absorption transitoire semblent nécessaires pour espérer apporter des éclaircissements.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, plusieurs ligands de type 2,2'-bipyridine comprenant un motif azobenzène, différant par le lien entre la bipyridine et l'azobenzène ont été synthétisés. Ces ligands présentent des propriétés en optique linéaire et non-linéaire similaires, ils présentent tous des propriétés de photochromisme. Celles-ci diffèrent en fonction du lien utilisé (conjugué, rigide...). En particulier, les rendements quantiques de photo-isomérisation (ϕ_{t-c}) et les temps de demi-vie de l'isomère cis ($\tau_{1/2}$) diffèrent suivant la nature du ligand et la nature de l'espaceur conjugué (**La** et **Lc**) et non-conjugué (**Lb** et **Ld**). Les valeurs se situent dans la gamme de celles trouvées dans la littérature. Il est difficile d'établir une règle permettant d'assurer une amélioration de rendement quantique de photo-isomérisation au regard des quelques valeurs que nous avons indiquées. Une sensibilité à la polarité du solvant peut être soulignée.

Ces ligands ont été complexés au ruthénium(II) pour former des complexes de type $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Bpy-Azo})(\text{PF}_6)_2$. La synthèse de ces complexes a été décrite ainsi que leurs propriétés optiques. La complexation de ces ligands a entraîné une modification profonde de leurs propriétés optiques. Sur les quatre complexes, seul **RuLa** présente des propriétés photochromiques intéressantes avec un profond bouleversement des caractéristiques cinétiques due à la complexation.

Les mesures des sections efficaces pour les quatre complexes ont montré que leur contribution est de l'ordre de 850 GM vers 940 nm, valeurs de 3 à 10 fois celles des ligands correspondants. Les valeurs observées au maximum d'absorption à deux photons (vers 800 nm) laissent supposer l'existence d'espèces transitoires à charges séparées. Cette hypothèse pourrait expliquer également les faibles rendements quantiques de photo-isomérisation et d'émission puisque ce nouveau mode pourrait entrer en compétition pour la désactivation de l'état excité.

Dans le prochain chapitre, nous discuterons de la synthèse et des propriétés optiques de complexes de ruthénium multifonctionnels comprenant à la fois des ligands décrits dans le chapitre II ainsi que ceux du chapitre III. Nous décrirons aussi la formation de films de type PMMA dopés avec nos composés et de leur potentiel en tant que matériau fonctionnel.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

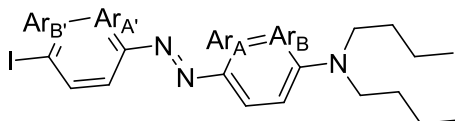
1. Yutaka, T.; Mori, I.; Kurihara, M.; Mizutani, J.; Kubo, K.; Furusho, S.; Matsumura, K.; Tamai, N.; Nishihara, H., Synthesis, Characterization, and Photochemical Properties of Azobenzene-Conjugated Ru (II) and Rh (III) Bis (Terpyridine) Complexes. *Inorganic chemistry* **2001**, *40* (19), 4986-4995.
2. (a) Otsuki, J.; Omokawa, N.; Yoshiba, K.; Yoshikawa, I.; Akasaka, T.; Suenobu, T.; Takido, T.; Araki, K.; Fukuzumi, S., Synthesis and structural, electrochemical, and optical properties of Ru (II) complexes with azobis (2, 2'-bipyridine) s. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42* (9), 3057-3066; (b) Otsuki, J.; Kurihara, I.; Imai, A.; Hamada, Y.; Omokawa, N., 6,6''-Azobis(2,2'-bipyridine) and Its Dinuclear Ruthenium Complex: A Comparative Study with Positional Isomers. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2007**, *80* (5), 902-909; (c) Otsuki, J.; Sato, K.; Tsujino, M.; Okuda, N.; Araki, K.; Seno, M., Ruthenium Complexes Containing an Azobipyridine Ligand as Redox-Responsive Molecular Switches. *Chemistry Letters* **1996**, *25* (10), 847-848.
3. (a) Le Boudier, T.; Viau, L.; Guégan, J.-P.; Maury, O.; Le Bozec, H., Hydroxy-Functionalized Bipyridine and Tris(bipyridine)metal Chromophores: Synthesis and Optical Properties. *European Journal of Organic Chemistry* **2002**, *2002* (17), 3024-3033; (b) Maury, O.; Guégan, J.-P.; Renouard, T.; Hilton, A.; Dupau, P.; Sandon, N.; Toupet, L.; Le Bozec, H., Design and synthesis of 4, 4'- π -conjugated [2, 2']-bipyridines: a versatile class of tunable chromophores and fluorophores. *New Journal of Chemistry* **2001**, *25* (12), 1553-1566.
4. Viau, L.; Malkowsky, I.; Costuas, K.; Boulin, S.; Toupet, L.; Ishow, E.; Nakatani, K.; Maury, O.; Le Bozec, H., Photoisomerizable Bipyridine Ligands and Macroligands: Absorption, Photoisomerization Properties and Theoretical Study. *Chemphyschem* **2006**, *7* (3), 644-657.
5. (a) Polin, J.; Schmohel, E.; Balzani, V., Functionalization of 2, 2'-Bipyridines in Their 4 and 5 Positions. Synthesis of 5-Ethynyl-2, 2'-bipyridine. *Synthesis* **2000**, *1998* (03), 321-324; (b) Bunzen, J.; Hovorka, R.; Lützen, A., Surprising Substituent Effects on the Self-Assembly of Helicates from Bis (bipyridyl) BINOL Ligands. *The Journal of Organic Chemistry* **2009**, *74* (15), 5228-5236; (c) Yi, X.; Zhao, J.; Sun, J.; Guo, S.; Zhang, H., Visible light-absorbing rhenium (I) tricarbonyl complexes as triplet photosensitizers in photooxidation and triplet-triplet annihilation upconversion. *Dalton Transactions* **2013**, *42* (6), 2062-2074.
6. Bunzen, J.; Hovorka, R.; Lützen, A., Surprising Substituent Effects on the Self-Assembly of Helicates from Bis(bipyridyl) BINOL Ligands. *The Journal of Organic Chemistry* **2009**, *74* (15), 5228-5236.
7. Lützen, A.; Hapke, M., Synthesis of 5-Substituted 2,2'-Bipyridines from Substituted 2-Chloropyridines by a Modified Negishi Cross-Coupling Reaction. *European Journal of Organic Chemistry* **2002**, (14), 2292-2297.
8. Merino, E., Synthesis of azobenzenes: the coloured pieces of molecular materials. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (7), 3835.
9. Patai, S., *The chemistry of diazonium and diazo groups*. Wiley New York: **1978**.
10. Proceedings of the Chemical Society. October 1961. *Proceedings of the Chemical Society* **1961**, *0* (October), 357-396.
11. Feldman, A. K.; Colasson, B.; Fokin, V. V., One-pot synthesis of 1, 4-disubstituted 1, 2, 3-triazoles from in situ generated azides. *Organic Letters* **2004**, *6* (22), 3897-3899.
12. Peor, N.; Sfez, R.; Yitzchaik, S., Variable Density Effect of Self-Assembled Polarizable Monolayers on the Electronic Properties of Silicon. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (12), 4158-4165.
13. Parisel, S. L.; Adrio, L. A.; Pereira, A. A.; Pérez, M. M.; Vila, J. M.; Hii, K. K. M., Reversal of aryl bromide reactivity in Pd-catalysed aryl amination reactions promoted by a hemilabile aminophosphine ligand. *Tetrahedron* **2005**, *61* (41), 9822-9826.
14. Ren, Y.; Liu, Z.; He, S.; Zhao, S.; Wang, J.; Niu, R.; Yin, W., Development of an Open-Air and Robust Method for Large-Scale Palladium-Catalyzed Cyanation of Aryl Halides: The Use of i-PrOH to Prevent Catalyst Poisoning by Oxygen. *Organic Process Research & Development* **2009**, *13* (4), 764-768.

15. Zarwell, S.; Rück-Braun, K., Synthesis of an azobenzene-linker-conjugate with tetrahedral shape. *Tetrahedron Letters* **2008**, 49 (25), 4020-4025.
16. Dürr, H.; Bouas-Laurent, H., *Photochromism: Molecules and Systems: Molecules and Systems*. Access Online via Elsevier: **2003**.
17. Bandara, H. D.; Burdette, S. C., Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chemical Society Reviews* **2012**, 41 (5), 1809-1825.
18. Gao, F.; Wang, J.; Liu, X.; Yang, L.; Hu, N.; Xie, T.; Li, H.; Zhang, S., Synthesis, Spectroscopy and Photochemistry of Nitro-Azobenzene Dyes Bearing Benzophenone Parts. *J Fluoresc* **2009**, 19 (3), 533-544.
19. Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T., *Handbook of photochemistry*. CRC press: **2006**.
20. Hatchard, C.; Parker, C., A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1956**, 235 (1203), 518-536.
21. Bortolus, P.; Monti, S., Cis-trans photoisomerization of azobenzene. Solvent and triplet donors effects. *Journal of Physical Chemistry* **1979**, 83 (6), 648-652.
22. Gabor, G.; Fischer, E., Spectra and cis-trans isomerism in highly dipolar derivatives of azobenzene. *The Journal of Physical Chemistry* **1971**, 75 (4), 581-583.
23. Williams, G. O.; Chen, J. S.; Euser, T. G.; Russell, P. S. J.; Jones, A. C., Photonic crystal fibre as an optofluidic reactor for the measurement of photochemical kinetics with sub-picomole sensitivity. *Lab on a Chip* **2012**, 12 (18), 3356-3361.
24. Schanze, K. S.; Mattox, T. F.; Whitten, D. G., Solvent effects on the thermal cis-trans isomerization and charge-transfer absorption of 4-(diethylamino)-4'-nitroazobenzene. *The Journal of Organic Chemistry* **1983**, 48 (17), 2808-2813.
25. (a) Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Van Stryland, E. W., High-sensitivity, single-beam n_2 measurements. *Optics Letters* **1989**, 14 (17), 955-957; (b) Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T.-H.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W., Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *Quantum Electronics, IEEE Journal of* **1990**, 26 (4), 760-769.
26. Sengupta, P.; Balaji, J.; Banerjee, S.; Philip, R.; Kumar, G. R.; Maiti, S., Sensitive measurement of absolute two-photon absorption cross sections. *Journal of Chemical Physics* **2000**, 112 (21), 9201-9205.
27. Xia, R.; Malval, J.-P.; Jin, M.; Spangenberg, A.; Wan, D.; Pu, H.; Vergote, T.; Morlet-Savary, F.; Chaumeil, H.; Baldeck, P.; Poizat, O.; Soppera, O., Enhancement of Acid Photogeneration Through a Para-to-Meta Substitution Strategy in a Sulfonium-Based Alkoxystilbene Designed for Two-Photon Polymerization. *Chemistry of Materials* **2011**, 24 (2), 237-244.
28. De Boni, L.; Misoguti, L.; Zílio, S. C.; Mendonça, C. R., Degenerate Two-Photon Absorption Spectra in Azoaromatic Compounds. *ChemPhysChem* **2005**, 6 (6), 1121-1125.
29. Antonov, L.; Kamada, K.; Ohta, K.; Kamounah, F. S., A systematic femtosecond study on the two-photon absorbing D- π -A molecules— π -bridge nitrogen insertion and strength of the donor and acceptor groups. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, 5 (6), 1193-1197.
30. Otsuki, J.; Kurihara, I.; Imai, A.; Hamada, Y.; Omokawa, N., 6, 6'-Azobis (2, 2'-bipyridine) and its dinuclear ruthenium complex: A comparative study with positional isomers. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2007**, 80 (5), 902-909.
31. Suzuki, K.; Kobayashi, A.; Kaneko, S.; Takehira, K.; Yoshihara, T.; Ishida, H.; Shiina, Y.; Oishi, S.; Tobita, S., Reevaluation of absolute luminescence quantum yields of standard solutions using a spectrometer with an integrating sphere and a back-thinned CCD detector. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, 11 (42), 9850.

32. Castellano, F. N.; Malak, H.; Gryczynski, I.; Lakowicz, J. R., Creation of metal-to-ligand charge transfer excited states with two-photon excitation. *Inorganic chemistry* **1997**, *36* (24), 5548-5551.
33. Antonov, L.; Kamada, K.; Ohta, K.; Kamounah, F. S., A systematic femtosecond study on the two-photon absorbing D-[small pi]-A molecules-[small pi]-bridge nitrogen insertion and strength of the donor and acceptor groups. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5* (6), 1193-1197.

PARTIE EXPERIMENTALE

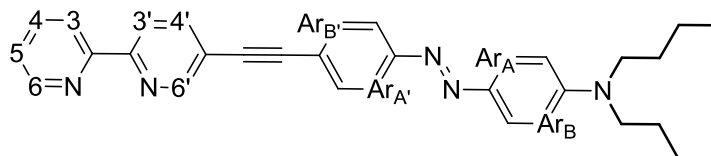
SYNTHESE DES PRODUITS

4-(N,N-dibutylamino)-4'-iodoazobenzene **4**.

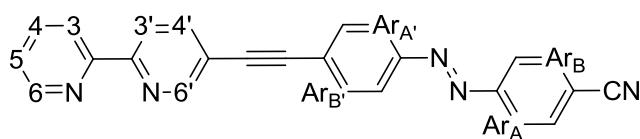
At 0 °C, 4-iodo-aniline (1 g, 4.57 mmol) was dissolved in aqueous solution of HCl (2 mL of HCl 37% in 18 mL of H₂O). NaNO₂ (342 mg, 4.96 mmol) in 5 mL of water was added and the solution became orange. After 20 min, A solution of N,N-dibutylaniline (1.03 g, 5.02 mmol), NH₄OAc (130 mg, 1.69 mmol) in 10 mL of water and 25 mL of EtOH was added. The mixture was stirred during 2 days. After neutralization with NaHCO₃, the solution was extracted with CH₂Cl₂ and washed several times with water. The crude product was subjected to a column chromatography on silica gel, with Pentane/CH₂Cl₂ 7:3 as eluent, the pure product was obtained as a red solid (1.43 g, 72%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ 7.83 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H, Ar_A), 7.79 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar_{A'}), 7.56 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar_{B'}), 6.68 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H, Ar_B), 3.36 (m, 4H), 1.62 (m, 4H), 1.39 (m, 4H), 0.98 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 152.62, 150.86, 142.90, 138.07, 125.53, 123.88, 111.16, 94.87, 51.04, 29.48, 20.31, 13.98. Anal. found: C, 55.61; H, 6.03; N, 9.62. C₂₀H₂₆IN₃ Calc.: C, 55.18; H, 6.02; N, 9.65. *m/z* (Zabspec-TOF) 436.1247; 435.1171 ; ([M+H]⁺, C₂₀H₂₇N₃I requires 436.1244; M⁺, C₂₀H₂₆N₃I requires 435.1166).

General synthetic procedure for Sonogashira coupling.

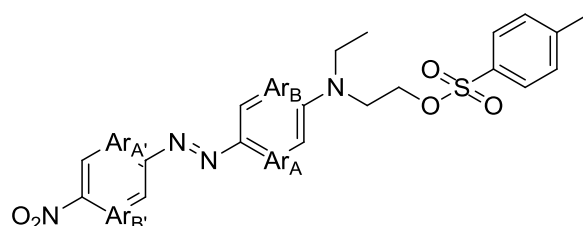
Under argon, 5-(ethynyl)-2,2'-bipyridine (100 mg, 0.55 mmol) and corresponding 4-iodoazobenzene (0.55 mmol) were dissolved in 30 mL of freshly distilled triethylamine. CuI (10 mg, 0.053 mmol) and Pd(PPh₃)₂Cl₂ (17 mg, 0.027 mmol) were added to the mixture. The solution was heated at 50 °C during 2 days. Solvent was evaporated, 20 mL of CH₂Cl₂ and 50 mL of an aqueous saturated solution of EDTA were added. The mixture was vigorously stirred for 2h. Phases were separated and the organic phase was washed two times with water. Solvents were evaporated.

Bpy-C≡C-Azo-NBu₂ (**La**).

The crude product was subjected to a column chromatography on silica gel, with CH₂Cl₂/MeOH (2%) as eluent and obtained as red solid (130 mg, 48%). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) : δ 8.85 (s, 1H, H_{6'}), 8.70 (d, *J* = 3.3 Hz, 1H, H₆), 8.48 (d, 1H, H_{3'}), 8.48 (d, 1H, H₃), 7.98 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H_{4'}), 7.86 (d, 2H, Ar_{A'}), 7.86 (d, 1H, H₄), 7.86 (d, 2H, Ar_A), 7.70 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, Ar_{B'}), 7.35 (m, 1H, H₅), 6.75 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, Ar_B), 3.40 (m, 4H), 1.66 (m, 4H), 1.42 (m, 4H), 1.01 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) : 155.3, 154.9, 153.0, 151.5, 151.0, 149.2, 143.0, 139.2, 136.8, 132.4, 125.4, 123.9, 122.9, 122.2, 121.1, 120.2, 120.1, 111.1, 93.5, 87.9, 50.9, 29.4, 20.2, 13.7. Anal. found: C, 78.00; H, 6.85; N, 13.17. C₃₂H₃₃N₅·½H₂O Calc.: C, 78.24; H, 6.85; N, 14.26. *m/z* (Zabspec-TOF) 510.2632; 488.2810 ; ([M+Na]⁺, C₃₂H₃₃N₅Na requires 510.2634; [M+H]⁺, C₃₂H₃₄N₅ requires 488.2814).

Bpy-C≡C-Azo-CN (**Le**).

The crude product was subjected to a column chromatography on silica gel, with $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (2%) as eluent, as yellow solid (138mg, 65%). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 8.85 (s, 1H, $\text{H}_{6'}$), 8.71 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, H_6), 8.45 (m, 2H, H_3 et $\text{H}_{3'}$), 8.01 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, Ar_B), 7.99 (m, 1H, $\text{H}_{4'}$), 7.98 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, $\text{Ar}_{B'}$), 7.85 (m, 1H, H_4), 7.83 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, $\text{Ar}_{A'}$), 7.74 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, Ar_A), 7.34 (m, 1H, H_5).

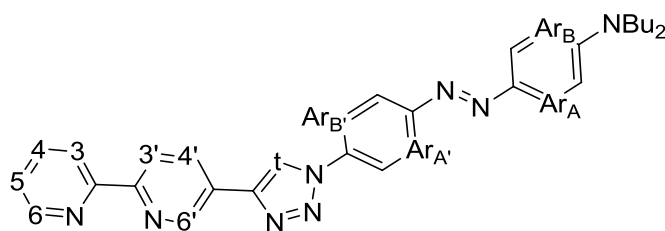
N-(2-tosylethyl-N-ethyl-((E)-4-(phenyldiazenyl)aniline) (**6**).

p-Toluenesulfonyl chloride (436 mg, 2.2 mmol, 1.4 eq) was added slowly to 1 mL of ice-cooled pyridine. The resulting orange solution was allowed to warm to room temperature. After 30 min, the reaction mixture was cooled to -10°C (ice-acetone bath), whereupon Disperse Red One (500 mg, 1.6 mmol, 1.0 eq) was added portionwise over 30 min. The mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 2 h. The resultant slurry was poured into an ice-water (40 mL), stirred for 30 min and CH_2Cl_2 (30 mL) were added. The layers were separated and aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (3 X 20 mL). The combined organic layers were treated with 4 M aqueous HCl until the pH was acidic (4–5, pH paper). The solution was washed with brine (30 mL), saturated NaHCO_3 (30 mL), dried on MgSO_4 and evaporated to furnish a red solid (370 mg, 40%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ 8.33 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, $\text{Ar}_{B'}$), 7.93 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar_A), 7.84 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, $\text{Ar}_{A'}$), 7.73 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (m, 2H, Ar-H), 6.63 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar_B), 4.22 (t, $J = \text{Hz}$, 2H, O- CH_2 - CH_2), 3.71 (t, $J = \text{Hz}$, 2H, N- CH_2 - CH_2), 3.44 (q, $J = \text{Hz}$, 2H, N- CH_2 - CH_3), 2.40 (s, 3H, Ar- CH_3), 1.20 (t, $J = \text{Hz}$, 3H, CH_2 - CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ 156.00, 150.98, 147.51, 145.19, 143.66, 132.46, 129.91, 127.86, 126.72, 124.73, 122.52, 111.71, 66.41, 49.21, 45.24, 21.66, 12.24. Anal. found: C, 59.11; H, 5.18; N, 11.86; S, 6.27. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$ Calc.: C, 58.96; H, 5.16; N, 11.96; S, 6.84. m/z (Zabspec-TOF) 507.1129; 491.1370; 469.1559; 297.1359 ; $[(\text{M}+\text{K})^+]$, $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_5\text{SK}$ requires 507.1105; $[(\text{M}+\text{Na})^+]$, $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_5\text{SNa}$ requires 491.1365; $[(\text{M}+\text{H})^+]$, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$ requires 469.1546; $[(\text{M}-\text{OTs}+\text{H})^+]$, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_2$ requires 297.1351).

General synthetic procedure for one-pot synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles

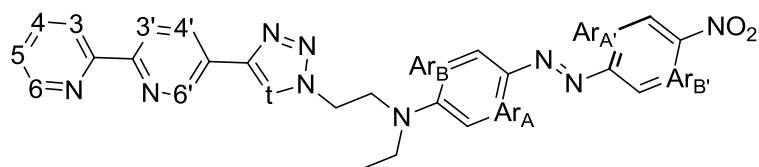
Aryl iodide or tosylate (0.6 mmol, 1.2 equiv) was mixed with 5-(ethynyl)-2,2'-bipyridine (90 mg, 0.5 mmol, 1 equiv) in a 20 mL scintillation vial. To the mixture were added L-proline (12 mg, 0.1 mmol, 0.2 equiv), Na_2CO_3 (12 mg, 0.1 mmol, 0.2 equiv), NaN_3 (39 mg, 1 mmol, 2 equiv), sodium ascorbate (20 mg, 0.05 mmol, 0.1 equiv), 9:1 DMSO/ H_2O (1 mL), and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (13 mg, 0.025 mmol, 0.05 equiv). The mixture was stirred overnight at 65°C . Upon completion (monitored by TLC), the crude mixture was poured into 30 mL of saturated aqueous solution of EDTA and stirred during 30 min. The red precipitate was isolated by filtration and washed with dilute NH_4OH (ATTENTION: this step is important, as copper azides are explosive when dry, and their traces should be removed before the product is dried).

5-(1-(4-(N,N-dibutylamino)-4'-azobenzene)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-2,2'-bipyridine (**Lb**).



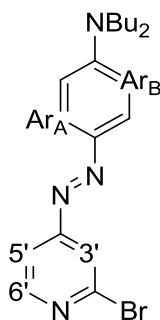
The crude product was dissolved in CH_2Cl_2 and subjected to a column chromatography on silica gel, with first CH_2Cl_2 (remove starting materials), then ethyl acetate. The product was obtained as a red solid (191 mg, 72%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 9.20 (s, 1H, $\text{H}_{6'}$), 8.72 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H, H_6), 8.52 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, $\text{H}_{3'}$), 8.46 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H_3), 8.39 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, $\text{H}_{4'}$), 8.36 (s, 1H, t), 8.01 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, $\text{Ar}_{\text{B}'}$), 7.91 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, $\text{Ar}_{\text{A}'}$), 7.87 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar_{A}), 7.83 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H_4), 7.33 (dd, $J = 6.6, 4.4$ Hz, 1H, H_5), 6.70 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar_{B}), 3.38 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H), 1.63 (m, 4H), 1.40 (m, 4H), 0.99 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ 155.90, 155.74, 153.31, 151.06, 149.29, 146.57, 145.45, 143.02, 136.98, 136.59, 134.03, 126.25, 125.68, 123.86, 123.51, 121.21, 121.20, 120.95, 117.99, 111.14, 51.00, 29.50, 20.31, 13.98. Anal. found: C, 71.30; H, 6.36; N, 20.31. $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_8 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOAc}$ Calc.: C, 71.49; H, 6.60; N, 20.01. m/z (Zabspec-TOF) 553.28; 525.2747 ; $[(\text{M}+\text{Na})^+]$, $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{Na}$ requires 553.2804; $[\text{M}-\text{N}_2+\text{Na}]^+$, $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{Na}$ requires 525.2737).

(E)-5-(1-(3-(4-((4-nitrophenyl)diazenyl)phenyl)pentyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-2,2'-bipyridine (**Ld**).



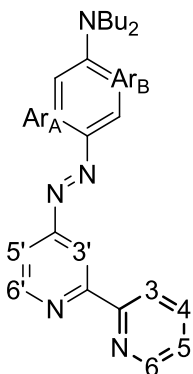
The crude product was dissolved in CH_2Cl_2 and subjected to a column chromatography on silica gel, with first CH_2Cl_2 (remove starting materials), then ethyl acetate. The product was obtained as a red solid (177 mg, 68%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 9.04 (s, 1H, $\text{H}_{6'}$), 8.69 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H, H_6), 8.47 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, $\text{H}_{3'}$), 8.41 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, H_3), 8.32 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, $\text{Ar}_{\text{B}'}$), 8.27 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, $\text{H}_{4'}$), 7.93 (d, $J = 7.1$ Hz, 4H, Ar_{A} et $\text{Ar}_{\text{A}'}$), 7.83 (m, 1H, H_4), 7.80 (s, 1H, H_t), 7.32 (m, 1H, H_5), 6.78 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, Ar_{B}), 4.71 (m, 2H), 4.05 (m, 2H), 3.35 (m, 2H), 1.17 (m, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ 156.53, 155.77, 155.62, 151.47, 150.29, 149.26, 147.69, 146.42, 144.33, 136.98, 133.88, 126.32, 126.26, 124.73, 124.69, 123.87, 122.80, 121.16, 114.37, 111.64, 50.56, 47.95, 46.11, 12.20. Anal. found: C, 62.75; H, 4.93; N, 21.95. $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_9\text{O}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$ Calc.: C, 62.74; H, 4.75; Cl, 3.28; N, 23.31. m/z (Zabspec-TOF) 542.2022 ; $[(\text{M}+\text{Na})^+]$, $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_9\text{O}_2\text{Na}$ requires 542.2023).

(E)-4-((2-bromopyridin-4-yl)diazenyl)-N,N-dibutylaniline (**5**).



At 0 °C, NaNO₂ (400 mg, 5.80 mmol) is added in a solution of 4-Amino-2-bromopyridine (1g, 5.78 mmol) in 5 mL of HBF₄ (48% in H₂O). The solution is vigorously stirred during 10 min, then, *N,N*-dibutylaniline (1.37 g, 11.56 mmol) is added drop-by-drop. The resulting solution is stirred overnight at room temperature. NaOH (5 M) is added until neutralization of pH. The solution is extracted with CH₂Cl₂. The organic phase is dried and solvents are evaporated. The crude product is subjected to a column chromatography SiO₂, Pentane/CH₂Cl₂ (1:3). The product was obtained as a red oil (1.87 g, 83%). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 8.43 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H, H_{6'}), 7.86 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H, Ar_A), 7.80 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H, H_{3'}), 7.60 (dd, *J* = 5.3, 1.5 Hz, 1H, H_{5'}), 6.69 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H, Ar_B), 3.40 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H), 1.64 (m, 4H), 1.40 (m, 4H), 0.99 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H).

(E)-4-([2,2'-bipyridin]-4-yl)diazenyl)-*N,N*-dibutylaniline (Lc).

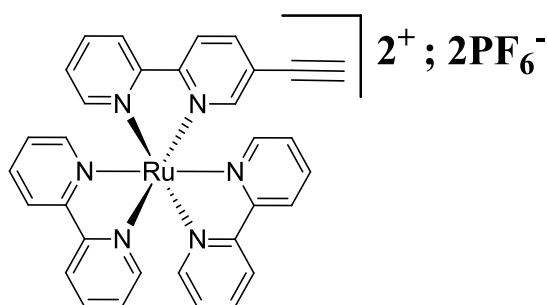


t-BuLi (1.9 M in pentane, 1.2 mL, 2.28 mmol) was added at -78 °C to 10 mL of THF. 2-Bromopyridine (0.11 mL, 1.1 mmol) was then added dropwise. After this mixture had been stirred at -78 °C for 30-45 min, a solution of anhydrous ZnCl₂ (370 mg, 2.8 mmol) in 10 mL THF was added slowly, and the reaction mixture was stirred for 2 h at room temperature. After that time, a solution of Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (27 mg, 3 %mol), (*t*-Bu)₃PH·BF₄ (18 mg, 6 %mol), and **5** (390 mg, 1.0 mmol) in THF was added, and the yellow-orange reaction mixture was heated under reflux until no further consumption was observed by TLC monitoring. After the mixture had cooled to room temperature, a suspension of EDTA (5 g, 17 mmol) in water (75 mL) was added, and the resulting mixture was stirred for 15 min. After neutralization to pH 8 with saturated Na₂CO₃, the mixture was extracted several times with CH₂Cl₂, dried over Na₂SO₄, and the solvents were removed in vacuo. The pure product was obtained after column chromatography on silica gel, with CH₂Cl₂/MeOH (99:1) as eluent, as a red oil (350 g, 89%). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 8.76 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H, H_{6'}), 8.73 (m, 2H, H_{3,3'}), 8.43 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, H₆), 7.91 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar_A), 7.82 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, H₄), 7.66 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H, H_{5'}), 7.31 (m, 1H, H₅), 6.69 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar_B), 3.37 (m, 4H), 1.62 (m, 4H), 1.39 (m, 4H), 0.98 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 159.42, 157.73, 156.26, 151.59, 150.32, 149.28, 143.18, 136.85, 126.31, 123.73, 121.27, 115.92, 113.85, 111.12, 51.02, 29.49, 20.30, 13.96. Anal. found: C, 74.59; H, 7.48; N, 16.80. C₂₄H₂₉N₅ Calc.: C, 74.39; H, 7.54; N, 18.07. *m/z* (Zabspec-TOF) 410.2317; 388.2505; ([M+Na]⁺, C₂₄H₂₉N₅Na requires 410.2321; [M+H]⁺, C₂₄H₃₀N₅ requires 388.2501).

General synthetic procedure for Ru(bpy)₂(bpy-Azo)(PF₆)₂.

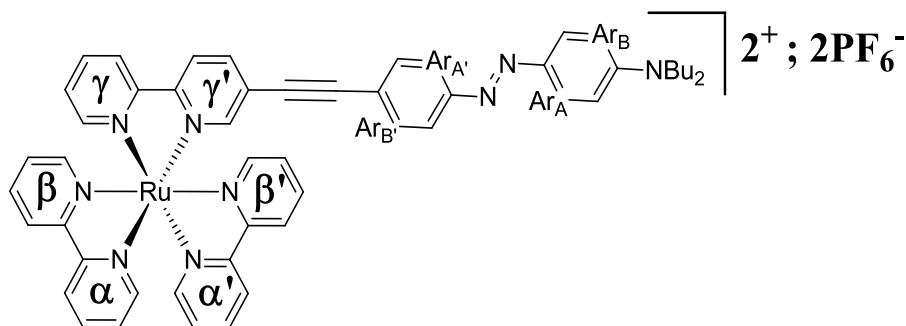
Cis-bis-chloro,bis-(2,2'-bipyridine)-Ruthenium(II) (0.1 mmol) and corresponding bipyridine (0.1 mmol) were dissolved in 10 mL of a degassed mixture of ethanol/water (8:2) and heat at reflux for 3 h. After cool down to room temperature, 30 mL of water and 10 mL of KPF₆ saturated solution were added. The precipitate was filtered, washed with water and diethyl ether. The red solid was dried under vacuum.

$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Bpy-C}\equiv\text{CH})(\text{PF}_6)_2$.



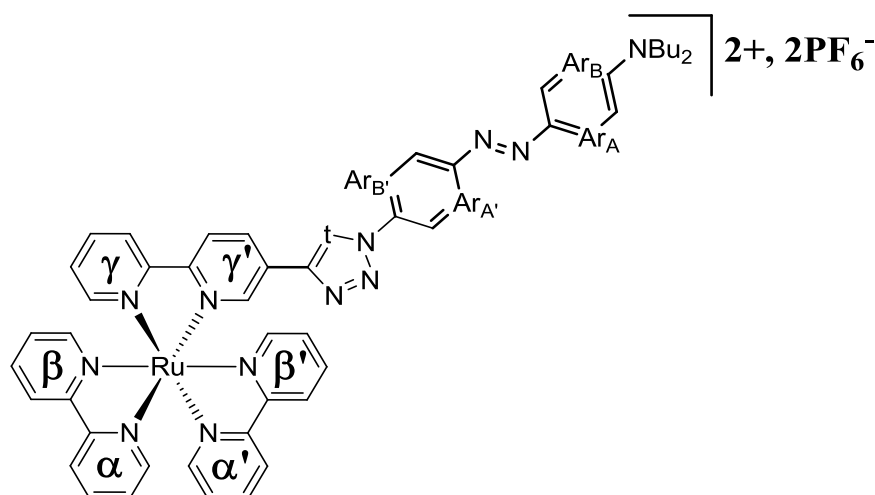
The pure product was obtained after column chromatography on silica gel, with $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{KNO}_{3\text{sat}}$ (95:5:0.5) as eluent, as red solid (81 mg, 92%). ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ 8.50-8.35 (m, 6H, 3,3'-bpy), 8.15-8.10 (m, 6H, 4,4'-bpy), 7.90-7.70 (m, 6H, 6,6'-bpy), 7.50-7.45 (m, 5H, 5,5'-bpy), 3.51 (s, 1H).

$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Bpy-C}\equiv\text{C-Azo-NBu}_2)(\text{PF}_6)_2$ (**RuLa**).



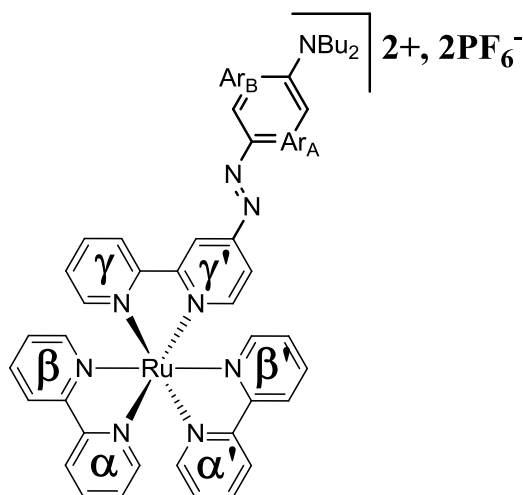
The pure product was obtained after column chromatography on silica gel, with $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{KNO}_{3\text{sat}}$ (95:5:0.5) as eluent, as red solid (86 mg, 72%). ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ 8.55-8.45 (m, 6H, $\alpha, \alpha', \beta, \beta', \gamma, \gamma'$ -3), 8.19 (dd, $J = 8.5$, 2 Hz, 1H, γ' -4), 8.15-8.05 (m, 5H, $\alpha, \alpha', \beta, \beta', \gamma$ -4), 7.85 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H, Ar_A), 7.82 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, $\text{Ar}_{A'}$), 7.80-7.70 (m, 6H, $\alpha, \alpha', \beta, \beta', \gamma, \gamma'$ -6), 7.60 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, $\text{Ar}_{B'}$), 7.55-7.45 (m, 5H, $\alpha, \alpha', \beta, \beta', \gamma$ -5), 6.74 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H, Ar_B), 3.41 (m, 4H), 1.66 (m, 4H), 1.42 (m, 4H), 1.01 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ 156.76, 156.62, 156.19, 155.38, 152.71, 152.45, 151.44, 151.35, 151.28, 151.17, 142.96, 140.08, 138.35, 138.28, 132.75, 128.65, 128.23, 128.18, 128.11, 125.65, 124.83, 124.71, 124.41, 124.33, 123.94, 122.21, 120.97, 111.22, 98.09, 84.85, 50.95, 29.42, 20.23, 13.67. Anal. found: C, 51.58; H, 3.99; N, 10.12. $\text{C}_{52}\text{H}_{49}\text{N}_9\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Ru}\cdot\text{H}_2\text{O}$ Calc.: C, 51.66; H, 4.25; N, 10.43. m/z (Zabspec-TOF) 450.6578; 1046.2829 ; (C^{++} , $\text{C}_{52}\text{H}_{49}\text{N}_9\text{Ru}$ requires 450.65717, $[\text{C}^{++}, \text{PF}_6^-]^+$, $\text{C}_{52}\text{H}_{49}\text{N}_9\text{F}_6\text{PRu}$ requires 1046.2791).

$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Bpy-t-Azo-NBu}_2)(\text{PF}_6)_2$ (**RuLb**).



The pure product was obtained after column chromatography on silica gel, with $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{KNO}_{3\text{sat}}$ (95:5:0.5) as eluent, as red solid (89 mg, 72%). ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ 8.71 (s, 1H, γ' -3), 8.60 (d, J = 8.3 Hz, 1H, γ -3), 8.56 (d, J = 8.2 Hz, 1H, γ' -4), 8.52 (m, 4H, $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -3), 8.44 (d, J = 8.3 Hz, 1H, γ -4), 8.32 (s, 1H, t), 8.14 (m, 1H, γ' -6), 8.08 (m, 4H, $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -4), 7.98 (d, J = 8.7 Hz, 2H, Ar_B), 7.92 (d, J = 9.0 Hz, 2H, Ar_A), 7.90 (m, 1H, γ' -6), 7.84 (m, 1H, α' -6), 7.83 (d, J = 8.7 Hz, 2H, Ar_A), 7.75 (m, 3H, α, β, β' -6), 7.49 (m, 1H, γ -5), 7.42 (m, 4H, $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -5), 6.81 (d, J = 9.0 Hz, 2H, Ar_B), 3.47-3.38 (m, 4H), 1.63 (m, 4H), 1.40 (m, 4H), 0.98 (t, J = 7.3 Hz, 6H). ^{13}C NMR (CD_3CN , 400 MHz): δ 156.80, 156.71, 156.67, 156.63, 156.43, 155.80, 152.94, 151.72, 151.61, 151.46, 151.39, 151.09, 147.41, 142.36, 142.31, 137.68, 137.57, 137.55, 137.52, 136.14, 133.50, 129.96, 127.35, 127.30, 127.26, 125.14, 124.27, 124.11, 124.01, 123.99, 123.96, 122.80, 121.06, 120.88, 111.05, 50.18, 28.81, 19.56, 12.91. Anal. found: C, 49.61; H, 4.13; N, 12.58. $\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{F}_{12}\text{N}_{12}\text{P}_2\text{Ru} \cdot 1/10\text{KPF}_6$ Calc.: C, 49.87; H, 4.02; N, 13.42. m/z (Zabspec-TOF) 1089.2939 ; 472.1655 ; $[(\text{C}^{++}, \text{PF}_6^-)]^+$, $\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{F}_6\text{N}_{12}\text{PRu}$ requires 1089.2961, C^{++} , $\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{Ru}$ requires 472.1657).

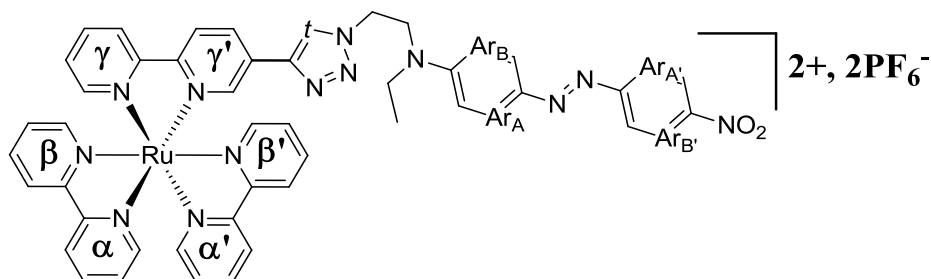
$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Bpy-Azo-NBu}_2)(\text{PF}_6)_2$ (**RuLc**).



The pure product was obtained after column chromatography on silica gel, with $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{KNO}_{3\text{sat}}$ (95:5:0.5) as eluent, as red solid (97 mg, 89%). ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ 8.70 (s, 1H, γ' -3), 8.55-8.45 (m, 5H, $\alpha, \alpha', \beta, \beta', \gamma$ -3), 8.15-8.05 (m, 5H, $\alpha, \alpha', \beta, \beta', \gamma$ -4), 7.96 (d, J = 9.2 Hz, 2H, Ar_A), 7.84 (d, J = 5.4 Hz, 1H, γ' -5), 7.80-7.65 (m, 6H, $\alpha, \alpha', \beta, \beta', \gamma, \gamma'$ -6), 7.55-7.45 (m, 5H, $\alpha, \alpha', \beta, \beta', \gamma$ -5), 6.79 (d, J = 9.2 Hz, 2H, Ar_B), 3.47 (m, 4H), 1.69 (m,

4H), 1.44 (m, 4H), 1.02 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz): δ 158.30, 156.81, 156.32, 156.11, 155.99, 155.91, 152.54, 150.97, 150.55, 150.52, 150.49, 150.34, 142.65, 137.34, 127.38, 127.33, 127.19, 123.59, 123.56, 123.47, 123.30, 119.45, 115.07, 111.05, 50.46, 28.71, 19.45, 12.90. Anal. found: C, 47.92; H, 4.23; N, 11.43. $\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{F}_{12}\text{N}_9\text{P}_2\text{Ru}\cdot\text{H}_2\text{O}$ Calc.: C, 47.66; H, 4.27; N, 11.37. m/z (Zabspec-TOF) 946.2477; 400.6425 ; $([\text{C}^{++}, \text{PF}_6^-])^+$, $\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{N}_9\text{PRu}$ requires 946.2478, C^{++} , $\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{N}_9\text{Ru}$ requires 400.6415).

$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Bpy-t-DR1})(\text{PF}_6)_2$ (**RuLd**).



The pure product was obtained after column chromatography on silica gel, with $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{KNO}_{3\text{sat}}$ (95:5:0.5) as eluent, as red solid (76 mg, 62%). ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ 8.52 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, γ -3), 8.49 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H, $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -3), 8.45 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, γ' -3), 8.31 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar_B), 8.29 (dd, $J = 8.5, 1.8$ Hz, 1H, γ' -4), 8.12 (dt, $J = 7.7, 1.2$ Hz, 1H, γ -4), 8.08-8.00 (m, 4H, $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -4), 8.04 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, γ' -6), 7.99 (s, 1H, t), 7.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar_A), 7.81 (m, 4H, $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -6), 7.79 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H, Ar_A), 7.73 (m, 1H, γ -6), 7.47 (dt, $J = 6.6, 1.0$, 1H, γ -5), 7.42-7.36 (m, 4H, $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -5), 6.75 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H, Ar_B), 4.64 (t, $J = 5.9$ Hz, 2H), 3.92 (t, $J = 5.9$ Hz, 2H), 3.36 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.13 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (400 MHz, CD_3CN): δ 156.75, 156.65, 156.60, 156.57, 156.34, 156.25, 155.41, 151.51, 151.43, 151.35, 151.33, 151.09, 147.40, 147.04, 143.28, 141.52, 137.66, 137.55, 137.54, 137.51, 137.45, 133.34, 130.31, 127.36, 127.31, 127.28, 127.24, 127.11, 125.49, 124.56, 123.96, 123.90, 123.88, 123.85, 122.13, 111.37, 49.41, 47.76, 44.58, 10.95. Anal. found: C, 44.44; H, 3.17; N, 13.52. $\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{F}_{12}\text{N}_{13}\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Calc.: C, 44.52; H, 3.81; N, 14.06. m/z (Zabspec-TOF) 1078.2176 ; 466.6279 ; $([\text{C}^{++}, \text{PF}_6^-])^+$, $\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{F}_6\text{N}_{13}\text{O}_2\text{PRu}$ requires 1078.2186, C^{++} , $\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{N}_{13}\text{O}_2\text{Ru}$ requires 466.6269).

Chapitre IV

**Complexes de ruthénium multifonctionnels :
Synthèses, caractérisations et études de photo-
modulation du signal SHG**

INTRODUCTION

A la suite des chapitres II et III traitant pour le premier des propriétés en optique non-linéaire de complexes tris-bipyridine de ruthénium et pour le second des propriétés photochromiques de complexes, porteur de ligands intégrant une fonction azoïque, nous développons ici les travaux entrepris sur des complexes multifonctionnels possédant à la fois des propriétés en absorption à deux photons et en photochromisme.

Comme cela a été succinctement décrit dans l'introduction générale de ce manuscrit, nous nous basons sur une nouvelle technique de stockage optique de données utilisant l'excitation à deux photons pour l'écriture et la génération de seconde harmonique pour la lecture (voir page 13). Cette technique développée au sein du laboratoire IPCMS par l'équipe du professeur K. D. Dorkenoo fut reprise par le docteur D. Gindre du laboratoire MOLTECH à Angers avec qui nous avons collaboré.

L'inconvénient majeur des azobenzènes en stockage optique est qu'ils ne présentent pas deux états stables thermiquement comme pour les autres photochromes comme les dithienylethene (DTE) ou les spiropyranes. Il faut donc imaginer un processus induit par l'isomérisation de l'azobenzène conférant au matériau des propriétés optiques différentes.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I deux voies ont été étudiées. L'une utilisant les propriétés de biréfringence des azobenzènes présentant l'avantage d'une bonne sensibilité à deux photons mais une stabilité thermique faible. L'autre étant donc la modulation des propriétés SHG du matériau. Cette technique présente l'avantage d'avoir une meilleure stabilité thermique mais demande une sensibilité plus accrue en absorption à deux photons.

Les exemples développés dans la littérature montrent que le système le plus étudié et un des plus performant est le DR1/PMMA¹. Le DR1 possède un très bon rendement quantique d'isomérisation ($\phi_{t-c} = 0.19^2$) mais une section efficace à deux photons limitée ($\delta_{TPA} = 110 \text{ GM à } 980 \text{ nm par fs-Z-scan}^3$).

Cette technique qui a maintenant fait ses preuves, nécessite de réaliser des matériaux plus performant aussi bien en photochromisme qu'en absorption à deux photons. Dans le chapitre II, nous avons montré que des complexes hétéroleptiques de type $[\text{Ru}(\text{bpy})\text{L}_2]^{2+}$, notamment les complexes **2** et **5** possédaient des sections efficaces importantes (724 et 1665 GM respectivement). Puis dans le chapitre III, nous avons montré que le photochromisme d'azobenzènes de type push-pull pouvait être préservé après complexation à un centre métallique, en l'occurrence un complexe tris-bipyridine de ruthénium qui présente un rendement quantique de photo-isomérisation honorable et une section efficace élevée (pour **RuLa** : $\phi_{t-c} = 0.031$ et $\delta_{TPA} = 848 \text{ GM à } 940 \text{ nm}$).

Dans ce chapitre nous discuterons de la synthèse, de la caractérisation ainsi que des résultats obtenus en photo-modulation du signal SHG de complexes de ruthénium tris-bipyridine multifonctionnels comprenant des ligands pour l'absorption bi-photonique et d'un ligand azobenzène.

Nous avons décidé d'étudier le potentiel de complexes hétéroleptiques formés au moyen de deux ligands **Bpy 1** en tant que matériau fonctionnel pour le stockage optique de données. Dans un premier temps, nous pouvions espérer avec ces modèles obtenir à la fois des sections efficaces élevées ainsi qu'un photochromisme intéressant. Nous pourrions ainsi valider le concept avant de se lancer, dans un deuxième temps, dans la synthèse des complexes hétéroleptiques formés avec la **Bpy 2**.

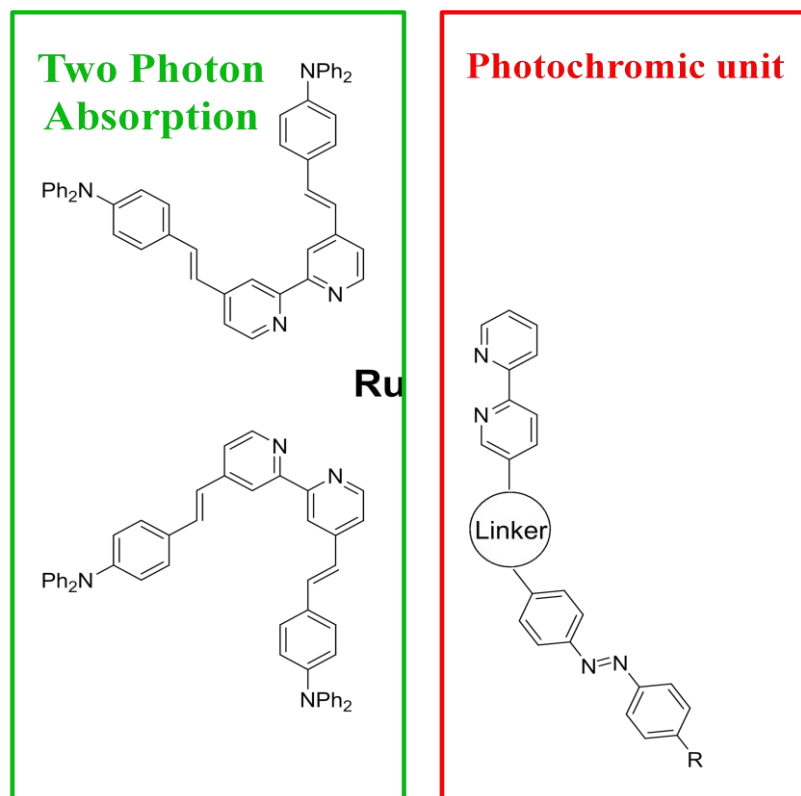


Figure 134 : Structure moléculaire des complexes de ruthénium multifonctionnels étudiés.

De ce fait, bien que le complexe **5** $\text{Ru}(\text{bpy})(\text{Bpy } 2)_2(\text{PF}_6)_2$ présente une section efficace à deux photons plus élevée que celle du complexe **2** $\text{Ru}(\text{bpy})(\text{Bpy } 1)_2(\text{PF}_6)_2$, nous avons fait le choix d'utiliser la **Bpy 1** ($\pi = \text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NPh}_2$) pour former les complexes hétéroleptiques multifonctionnel. En effet, la complexité de la structure du ligand **Bpy 2** ($\pi = \text{CH}=\text{CH}$ -Fluorène- NPh_2) par rapport au ligand **Bpy 1** demande certainement plus de temps pour la synthèse ; la caractérisation et l'étude de ses complexes s'avèrent plus simple pour **Bpy 1**.

Bien que seul le complexe **RuLa** montre des propriétés photochromiques intéressantes, trois des quatre ligands azobenzènes du chapitre III (**La**, **Lc** et **Ld**) ont été utilisés pour la formation des complexes. En effet, il était attendu de l'introduction au sein du complexe de deux ligands **Bpy 1** qu'elle modifie sensiblement la position relative des transitions électroniques principalement MLCT et $\pi-\pi^*$ de l'azobenzène. En particulier, la transition $\text{MLCT}_{\text{Ru} \rightarrow \text{Bpy}}$ devrait être plus stabilisée par l'introduction des ligands **Bpy 1**.

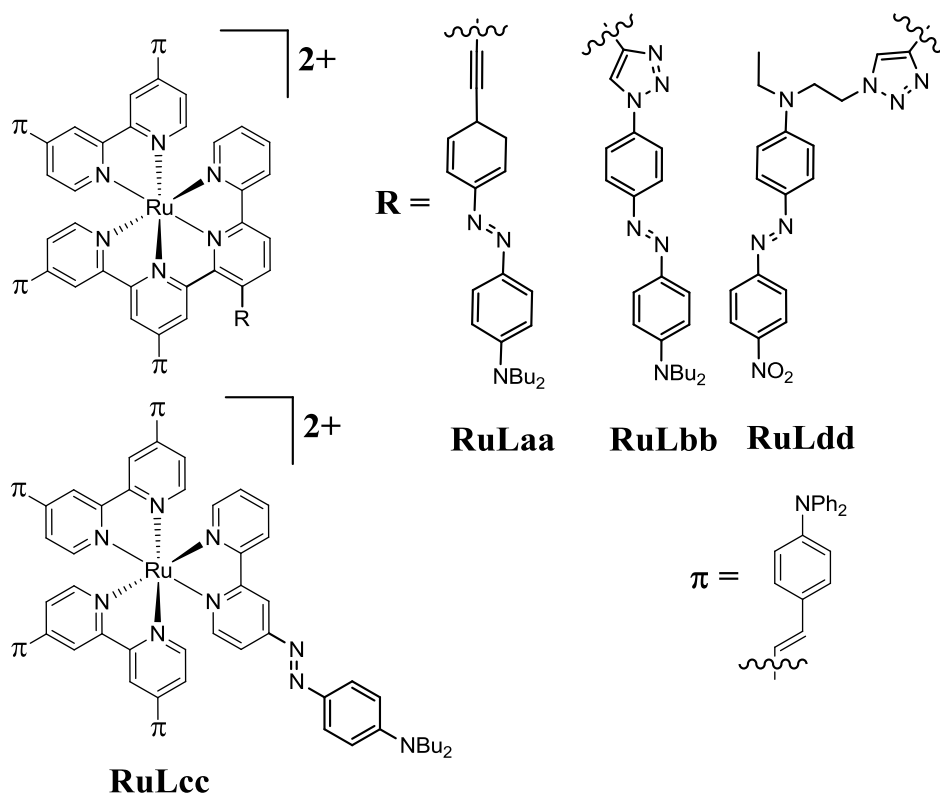


Figure 135 : Structure moléculaire des complexes de ruthénium multifonctionnels étudiés.

SYNTHÈSE DES COMPLEXES

Nous avons montré que deux méthodes de synthèse de complexes de ruthénium hétéroleptiques sont envisageables pour former des complexes hétéroleptique de type $\text{Ru}(\text{Bpy } 1)_2(\text{BpyAzo})(\text{PF}_6)_2$.

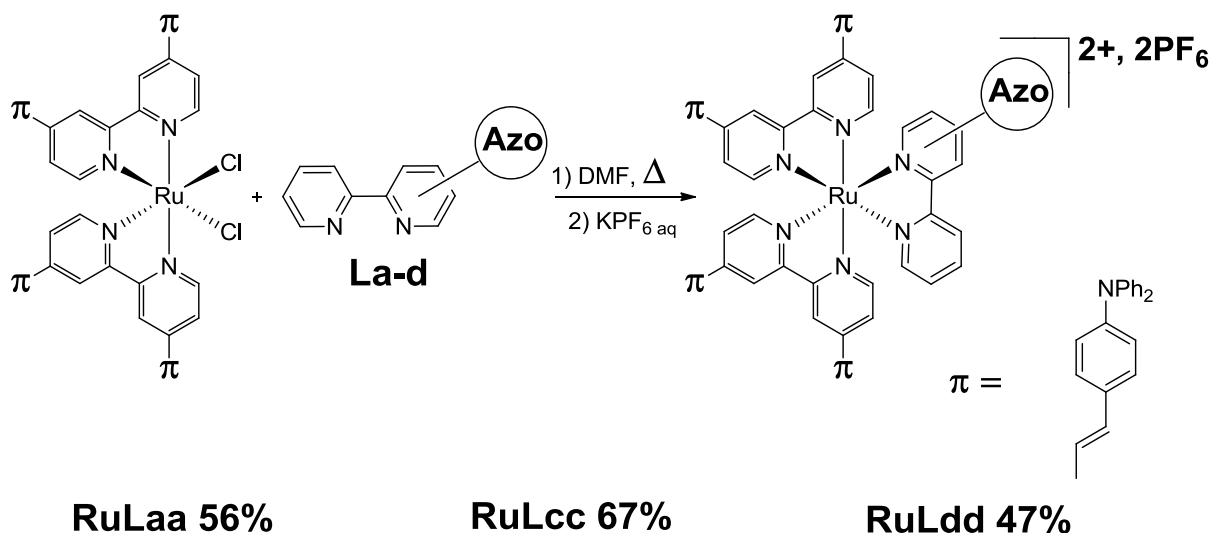


Figure 136 : Synthèse des complexes RuLaa-dd.

Une première synthèse utilisant un dimère de ruthénium de type $\text{Ru}_2(\text{p-Cymène})_2\text{Cl}_4$ permettait d'obtenir des complexes hétéroleptiques en une seule étape par ajout successif d'une première bipyridine puis de la seconde quelques heures plus tard. Cette méthode présentait l'inconvénient de former différents complexes tris-bipyridine qui sont ensuite difficilement séparables par chromatographie sur colonne de gel de

silice. La seconde méthode nécessite deux étapes de synthèse mais présente l'avantage de ne former que le complexe tris-bipyridines désiré ce qui facilite grandement la purification. En outre nous avons déjà décrit l'intermédiaire de synthèse $\text{Ru}(\text{Bpy } 1)_2\text{Cl}_2$, il a pu être obtenu à l'échelle du gramme permettant son utilisation pour la synthèse des quatre complexes (le mode opératoire de la synthèse du composé $\text{Ru}(\text{Bpy } 1)_2\text{Cl}_2$ est disponible dans la partie expérimentale du chapitre II).

La complexation du ligand azobenzène a été légèrement modifiée comparée à celle utilisée au chapitre III pour la synthèse des complexes **RuLa-d**. En effet, les conditions opératoires (à reflux dans un mélange éthanol/eau) précédentes n'ont pas conduit à la formation des complexes désirés. Le mélange alcoolique a été remplacé par du DMF permettant de chauffer à une température plus élevée afin de dépasser la barrière d'activation thermique de la réaction. Ce nouveau mode opératoire nous a permis d'obtenir les trois des complexes désirés. La complexation du ligand **Lb** n'a pas fonctionné, la seconde méthode de synthèse a aussi été utilisée et n'a pas conduit à la formation du complexe **RuLbb**. Une purification par chromatographie sur gel de silice est toutefois nécessaire pour obtenir les composés sous forme de solides rouges avec des rendements acceptables compris entre 47 et 67%.

Ces trois complexes ont été caractérisés par spectroscopie RMN ^1H . Les spectres à deux dimensions (COSY) a tenu une place importante dans l'attribution des signaux des différents protons.

CARACTERISATION DES COMPLEXES

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RMN ^1H

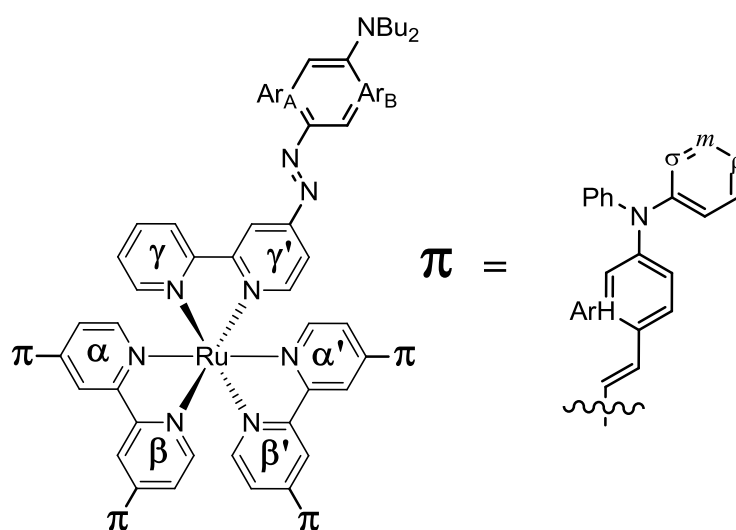


Figure 137 : Représentation moléculaire du complexe **RuLcc**.

Les spectres RMN ^1H ont tous été réalisés dans le dichlorométhane deutéré. Les quatre complexes présentent six jeux de signaux α , α' , β , β' , γ et γ' comme on peut le voir sur l'étalement du spectre correspondant aux protons aromatique du composé **RuLcc**. Cependant, seulement les jeux γ et γ' apparaissent différenciés, les jeux $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ sont très proches les uns vis-à-vis des autres. Les complexes **RuLaa**, **RuLcc** et **RuLdd** ont un comportement similaire avec seulement trois jeux de signaux α , γ et γ' .

Comme on peut le voir sur le spectre RMN ^1H du composé **RuLcc**, Les protons H_3 de toutes les pyridines sont particulièrement déblindés. Dans l'ensemble, on observe la superposition des pics correspondant au complexe **2** ainsi que ceux du complexe correspondant **RuLa-d**.

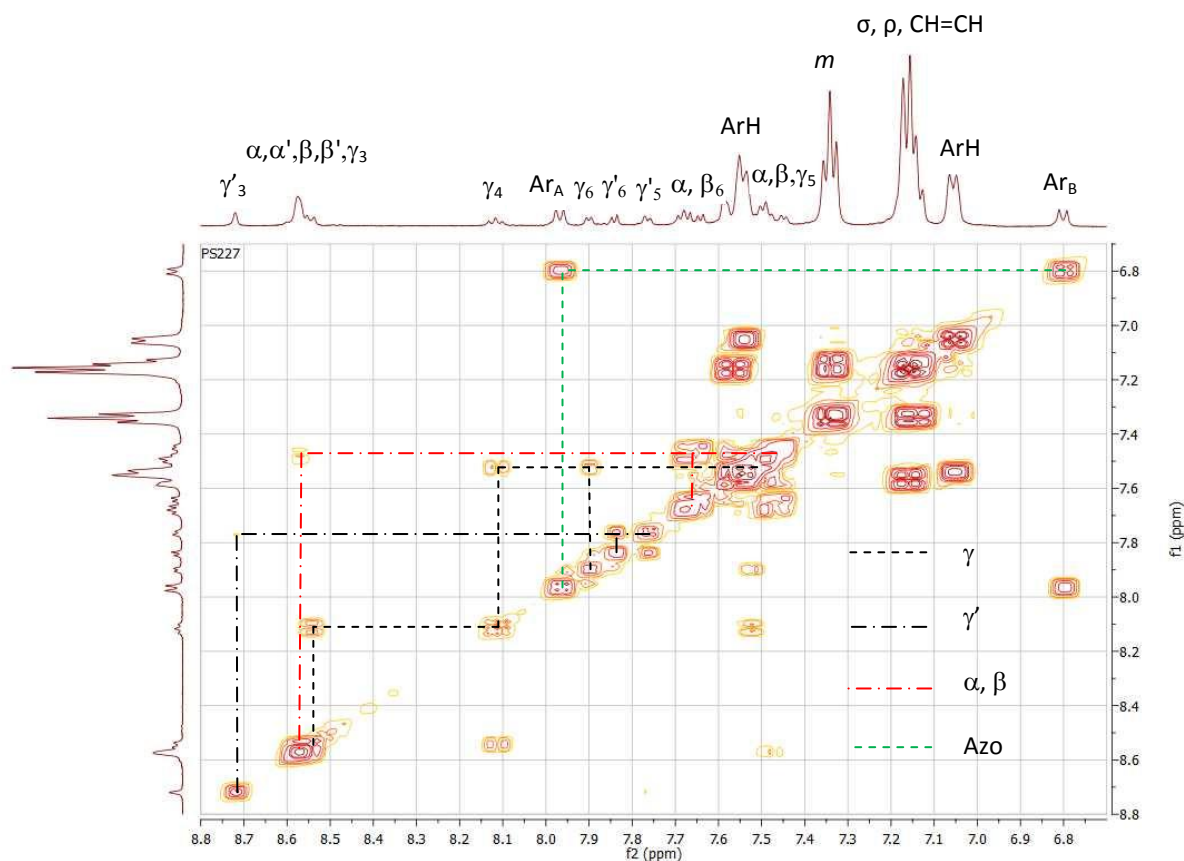


Figure 138 : Spectre RMN ^1H du composé RuLcc dans CD_2Cl_2 (partie aromatique).

Le spectre COSY du composé **RuLcc** est présenté ici. Nous pouvons remarquer le déblindage important du proton γ'_3 avec un déplacement chimique de 8.71 ppm. A partir de ce proton, il est facile de déterminer la position des protons γ'_5 et γ'_6 par la présence d'un spot de corrélation de très faible intensité correspondant au couplage de type 4J entre γ'_3 et γ'_6 . Sur un raisonnement analogue, nous pouvons identifier les protons des pyridines α et β . Les protons de la pyridine γ sont, quand à eux, identifiables par la suite de spots de corrélation correspondant aux couplages de type 3J entre les protons 3, 4, 5 et 6. Dans la partie du spectre compris entre 7.0 et 7.6 ppm, nous pouvons identifier les spots de corrélation entre d'une part le système benzénique para-substitué Ar_H et d'autre part les cycles benzéniques mono-substitués comprenant les protons σ , m et p où les protons σ et p se retrouve sous la même bande. Enfin, les protons éthyleniques possèdent un spot de corrélation où nous pouvons identifier une constante de couplage 3J d'environ 16 Hz caractéristique d'une conformation trans.

Les déplacements chimiques de ces différents protons sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 22 : Déplacements chimiques en ppm des principaux protons (CD_2Cl_2).

	γ'_6	γ_6	γ'_3	γ_3	$\gamma'_{4\text{ou}5}$	γ_4	γ_5	Ar_A	$\text{Ar}_{A'}$	α,β_3	α,β_5	α,β_6	t
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.68	7.50	7.58	-
RuLa	7.81	7.75	8.51	8.50	8.19	8.13	7.52	7.85	7.82	-	-	-	-
RuLaa	7.96	7.86	8.51	8.51	8.18	8.10	7.67	7.83	7.78	8.58	7.50	7.60	-
RuLc	7.79	7.68	8.70	8.55	7.84	8.15	7.51	7.96	-	-	-	-	-
RuLcc	7.86	7.89	8.71	8.53	7.75	8.10	7.50	7.96	-	8.57	7.55	7.60	-
RuLd^p	8.08	7.80	8.49	8.53	8.31	8.13	7.48	7.79	7.93	-	-	-	8.01
RuLdd	7.65	7.85	8.47	8.41	7.53	8.06	7.48	7.86	7.90	8.55	7.45	7.66	8.18

Les déplacements chimiques des différents protons des complexes **RuLaa-dd** sont très proches des complexes de références **RuLa-d** et **2**. On peut remarquer que les protons α,β_3 sont les plus affectés des protons de la **Bpy 1** par l'introduction d'un ligand azo avec un déplacement d'environ 0.1 ppm. Pour les ligands azo, les protons γ_6 et γ'_6 sont sensible à l'insertion de **Bpy 1** avec un déplacement de ± 0.2 ppm (les données pour **RuLdd** n'ont pas été prises en compte dans ces comparaisons car elles ont été faites dans un solvant différent de **RuLd**).

^p Mesures effectuées dans le CD_3CN .

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION

Les spectres d'absorption des complexes **RuLaa** à **RuLdd** ont été réalisés dans le dichlorométhane à des concentrations de l'ordre de 10^{-6} M.

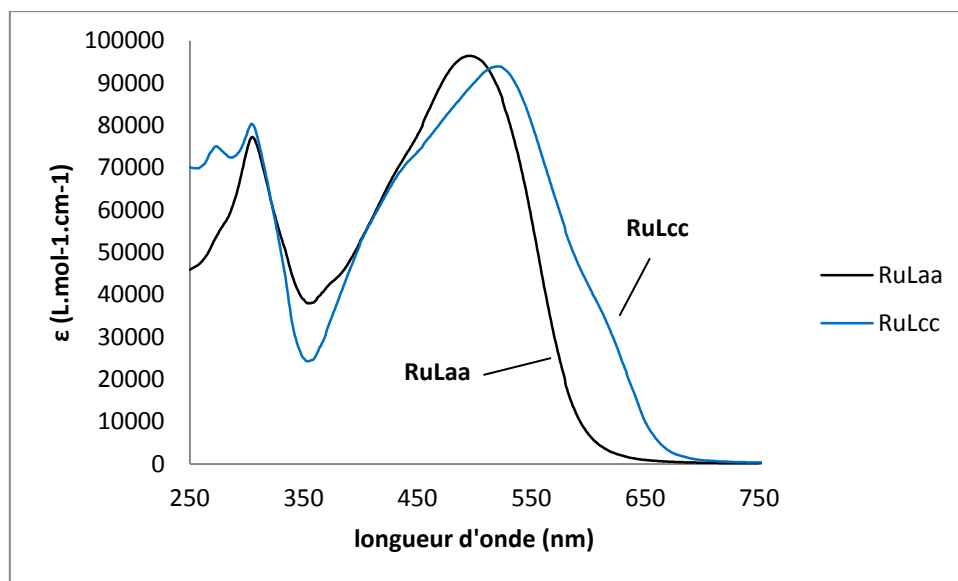


Figure 139 : Spectres d'absorption des composés RuLaa-cc dans le DCM à 10^{-6} M.

Tous les complexes présentent une bande très large dans le visible de 350 à 650 nm recouvrant plusieurs transitions ILCT, MLCT et $\pi-\pi^*$ de l'azobenzène. Les deux premières sont assez peu sensibles à la structure moléculaire. Cependant, la transition $\pi-\pi^*_{\text{azo}}$ est dépendante du moment dipolaire. L'exemple du complexe RuLcc est ici le plus parlant. Comme nous l'avons observé pour le complexe **RuLc**, nous constatons que cette transition est déplacée vers le rouge, avec l'apparition d'un épaulement entre 600 et 650 nm que nous retrouvons uniquement pour ce complexe **RuLcc**.

D'autre part on constate que la superposition des spectres d'absorption de Ru(bpy)(**Bpy 1**)₂(PF₆)₂ (**2**) et **RuLc** nous donne une bonne corrélation avec le spectre observé pour ce composé.

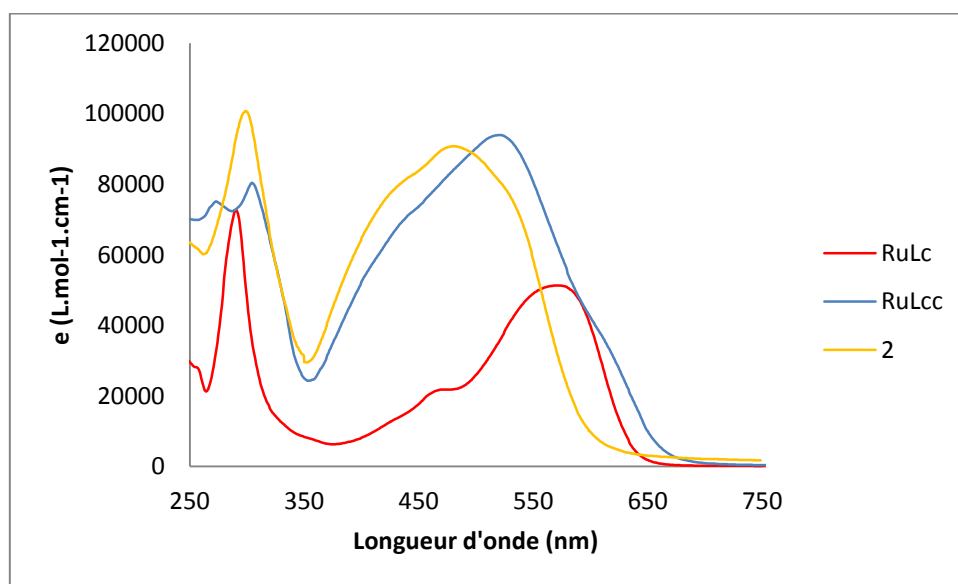


Figure 140 : Spectre d'absorption de **2**, RuLc, RuLcc dans le CH₂Cl₂.

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION

Les spectres d'émission ont été réalisés dans le dichlorométhane sous atmosphère inerte (argon) obtenu par « freeze-pump-thaw » à des concentrations de l'ordre de 10^{-6} M.

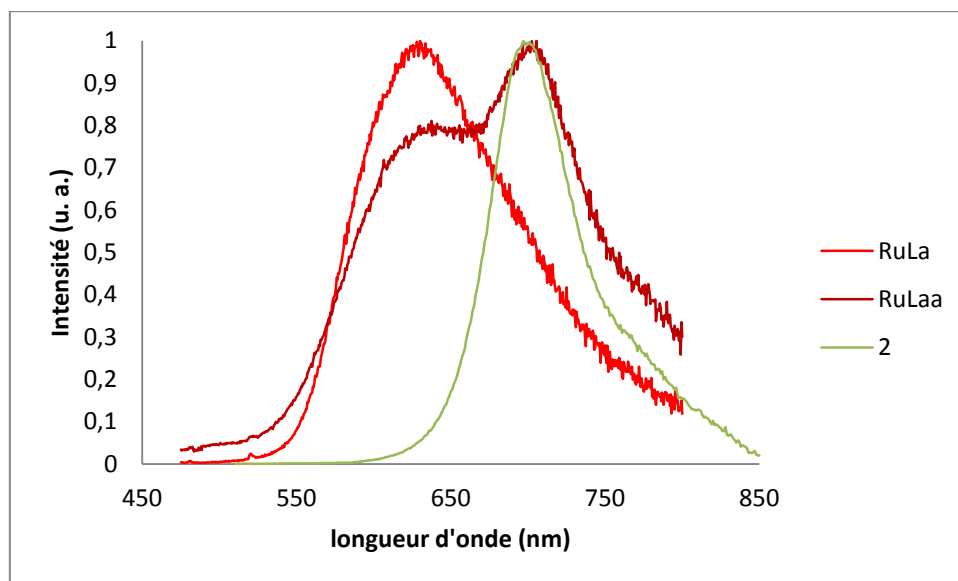


Figure 141 : Spectre d'émission des composés **2**, **RuLa** et **RuLaa** dans le dichlorométhane à température ambiante.

Le spectre d'émission de luminescence du composé **RuLaa** montre une structuration laissant apparaître deux maxima d'émission. Ces maxima correspondent parfaitement avec les émissions respectives des complexes **RuLa** (630 nm) et **2** (701 nm). La longueur d'onde d'excitation est commune aux trois complexes, 450 nm.

Nous pouvons supposer qu'il s'agit de l'émission de phosphorescence dû à la désexcitation radiative de deux niveaux d'énergie $^3\text{MLCT}$ l'un correspondant à un transfert du métal vers une **Bpy 1** ($d_M \rightarrow \pi^*_{\text{Bpy 1}}$), l'autre à un transfert du métal vers la bipyridine portant l'azobenzène ($d_M \rightarrow \pi^*_{\text{La}}$).

Le rendement quantique de luminescence pour **RuLaa** a été mesuré sous argon à une longueur d'onde d'excitation de 450 nm. L'intégrale des deux bandes d'émission a été utilisée pour la mesure. $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ a servi de référence. Avec 1.1%, le rendement quantique de luminescence de **RuLaa** est largement supérieur à celui du complexe **2** (0,029%) ou celui de **RuLa** (0,31%).

Tableau 23 : Données spectroscopiques des complexes **2**, **RuLa** et **RuLaa** à température ambiante ($[c] \approx 10^{-6}$ M).

	Solvant	λ_{abs} (nm)	$\epsilon \cdot 10^3 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	λ_{em} (nm)	$\phi_{\text{em}} \cdot 10^2$ (under Ar)
2	CH_2Cl_2	298, 427, 488	91, 65, 86	701	0,029
RuLa	CH_2Cl_2	289, 353, 487	72, 27, 42	630	0,31
RuLaa	CH_2Cl_2	305, 496	77, 96	630, 703	1,1

Nous avons étudié l'influence de la longueur d'onde d'excitation ainsi que du milieu (sous argon ou sous air). On peut premièrement remarquer que les deux bandes sont très dépendantes de la concentration en oxygène, les mesures sous air montrent une quasi-disparition de la bande à 703 nm et une très forte diminution pour la bande centrée sur 630 nm. Les précédents travaux sur les complexes **1**, **2** et **3** avaient le même comportement laissant penser qu'il s'agit d'une émission de phosphorescence.

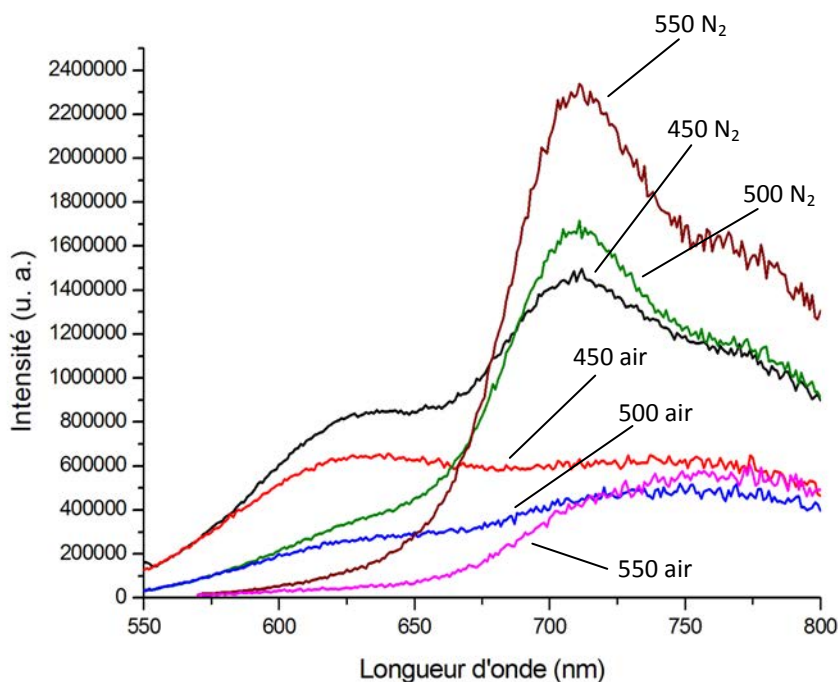


Figure 142: Spectre d'émission de RuLa en fonction de λ_{ex} et de l'atmosphère.

Ensuite, le rapport d'intensité entre les deux bandes d'émission (630 et 703 nm) dépendant de la longueur d'onde d'excitation. On peut remarquer que la bande à 630 nm est présente lors de l'excitation à 450 nm, très faible à 500 nm et absente à 550 nm.

Nous ne connaissons pas exactement la position des différentes transitions MLCT des complexes **2** et **RuLa**, des calculs théoriques sont d'ailleurs en cours afin de déterminer leurs positions ; ces résultats nous indiqueront probablement que plusieurs transitions de type MLCT peuvent être à l'origine d'états excités permettant d'émettre de la luminescence. Nous faisons l'hypothèse que la transition de type $\text{MLCT}_{\text{Bpy } 1} (d_M \rightarrow \pi^*_{\text{Bpy } 1})$ se situerait plus près de 550 nm alors que la transition $\text{MLCT}_{\text{La}} (d_M \rightarrow \pi^*_{\text{La}})$ se situerait plus vers 450 nm.

L'étude en spectroscopie d'émission des complexes **RuLcc** et **RuLdd** n'a pas été conduite.

ETUDE DES PROPRIETES DE PHOTOCHROMISME

La mesure du photochromisme des complexes **RuLaa-dd** a été réalisée dans différents solvants. Seul le complexe **RuLaa** présente des propriétés photochromiques. Ici sont présentés les résultats obtenus avec le complexe **RuLaa** dans le dichlorométhane et l'acétonitrile.

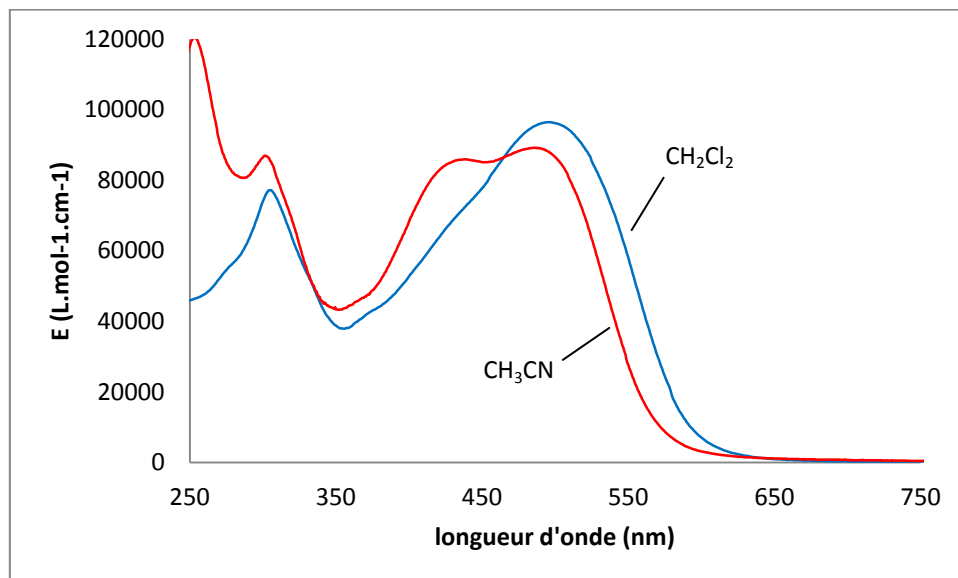


Figure 143 : Spectres d'absorption de RuLaa dans le CH_2Cl_2 et CH_3CN .

Le spectre d'absorption dans l'acétonitrile présente une structuration différente de celui dans le dichlorométhane.

On peut aussi remarquer un léger effet hypsochrome avec un déplacement de 10 nanomètres vers le bleu par rapport au spectre réalisé dans le dichlorométhane. T. J. Meyer *et. al.* ont montré que la bande d'absorption MLCT du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est dépendante du solvant⁴. Les auteurs ont montré une relation linéaire entre la longueur d'onde d'absorption en fonction de la constante diélectrique, confirmant ce déplacement hypsochrome entre le CH_2Cl_2 et l'acétonitrile de quelques nanomètres.

Le photochromisme du complexe **RuLaa** dans l'acétonitrile a été effectué à 450 nm. L'irradiation provoque une très forte diminution de la bande dans le visible, l'augmentation de l'intensité de la bande dans l'UV centrée à 300 nm et l'apparition d'une nouvelle bande à 390 nm. La présence de trois points isosbestiques à 300 et 395 nm indique l'interconversion entre deux formes. Une fois l'état photostationnaire atteint après plusieurs heures d'irradiation. La solution est placée dans le noir. Un spectre d'absorption, effectuée plusieurs jours après, ne montre pas de retour à l'état initial.

Le temps relativement long d'irradiation nécessaire pour obtenir l'état photostationnaire et la non-réversibilité de la transformation indique très probablement qu'il ne s'agit ici d'un processus de photo-isomérisation trans \rightarrow cis mais plutôt d'un processus de photoblanchiment.

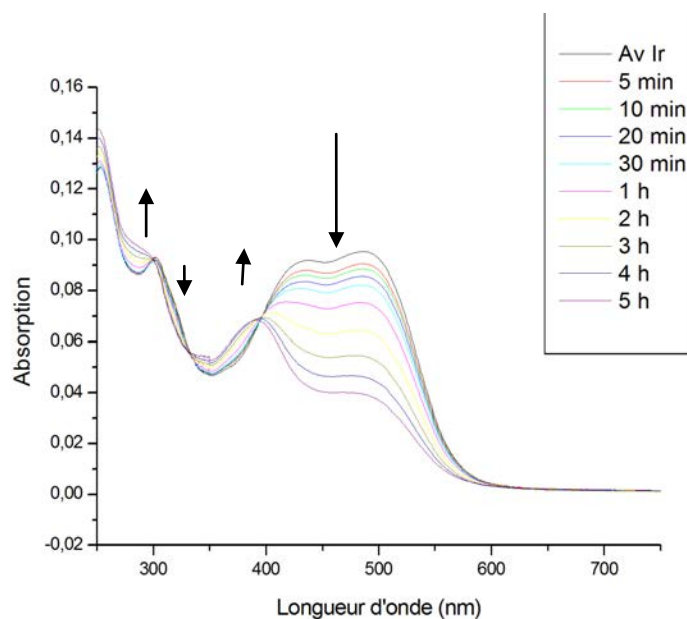


Figure 144 : Evolution du spectre d'absorption de RuLaa dans l'acétonitrile sous irradiation à 450 nm.

En revanche, l'irradiation effectuée dans le dichlorométhane à la même longueur d'onde d'excitation (450 nm) induit un tout autre comportement. On observe une diminution de la bande dans le visible et une augmentation de la bande dans l'UV, comportement similaire au complexe **RuLa**. L'état photostationnaire (PSS) est très vite atteint (environ 2 minutes) et un retour total vers le spectre d'absorption initial est observé après avoir placé la solution quelques minutes dans le noir nous indiquant qu'il s'agit cette fois-ci d'un processus de photo-isomérisation.

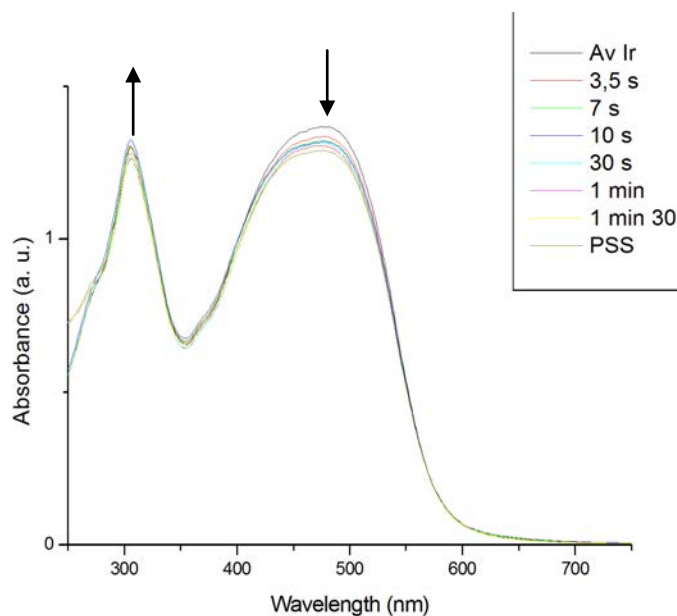


Figure 145 : Evolution du spectre d'absorption de RuLaa dans le DCM sous irradiation à 450 nm.

Bien que les modifications spectrales semblent faibles, il faut se rappeler que la bande dans le visible est composée d'une multitude de transitions et notamment les transitions ILCT des ligands **Bpy 1** qui ne sont pas représentées dans le spectre du complexe **RuLa**. Ces résultats nous paraissent encourageants surtout aux vues de la complexité structurale du complexe **RuLaa**.

ETUDE DES PROPRIETES D'OPTIQUE NON LINEAIRE DE TROISIEME ORDRE

Les propriétés d'optique non linéaire de 3^{ème} ordre pour les complexe **RuLaa-dd** sont en cours. Nous ne pouvons donc qu'admettre, en principe, que les composés présenteront de fortes sections efficaces dans une gamme spectrale de 800 à 1000 nm, compte tenu des résultats obtenus pour les composés modèles Ru(bpy)(Bpy **1**)₂(PF₆)₂ et **RuLa-d**.

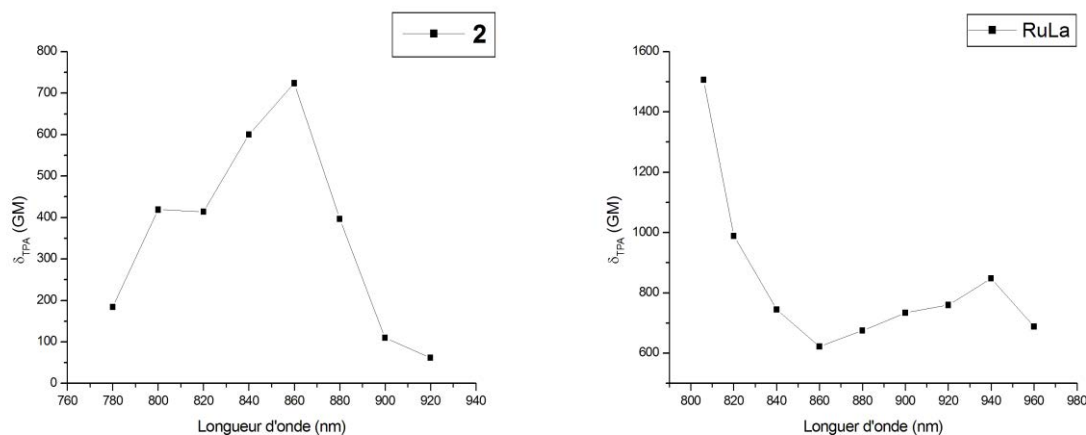


Figure 146 : Spectre d'absorption à deux photons pour : a) **2** dans le THF par TPEF ; b) **RuLa** dans le CH₂Cl₂ par Z-scan.

A ce stade, il faut également indiquer qu'une mise en évidence, en solution, d'un comportement photochrome de **RuLaa** par irradiation à deux photons est illusoire. Nous avons montré que la photo-isomérisation trans \rightarrow cis donnait lieu à peu de modifications spectrales (pour CH₂Cl₂) ; de plus, le retour thermique cis \rightarrow trans est rapide.

L'observation du phénomène de photo-isomérisation induite à deux photons serait de toute façon impossible du seul fait des mouvements moléculaire (convection, diffusion) en solution.

De ce fait, nous avons tenté d'étudier la photo-isomérisation, induite à deux photons, de certains de nos composés sous forme de films, obtenus par inclusion dans une matrice PMMA.

GENERATION DE SGH ET STOCKAGE OPTIQUE DE DONNEES

L'étude des films, et en particulier la génération de seconde harmonique nécessite de procéder à un corona poling. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, il s'agit d'orienter les chromophores sous champ électrique. Nous avons besoin de connaître précisément la température de transition vitreuse (T_g) de nos composés pour procéder à un corona poling. En effet, l'application seule d'un champ électrique ne suffit généralement pas à orienter les molécules dans une matrice polymère. Le film est préalablement chauffé à une température proche de sa T_g pour favoriser la mobilité des chromophores.

Une étude DSC (Calorimétrie différentielle à balayage) a permis de déterminer la température de transition vitreuse pour le composé **La** et les températures de décomposition sous N₂ pour **RuLa** et **RuLaa** (l'analyse DSC de ces composés montre une décomposition avant apparition de la transition vitreuse).

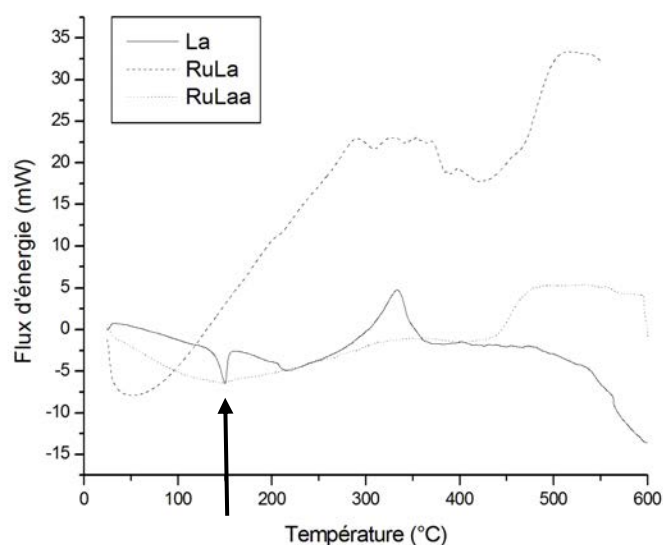


Figure 147 : Analyse DSC sous N_2 , flux d'énergie.

La variation du flux d'énergie durant l'analyse a permis de constater un processus endothermique (flèche noire) pour **La** à 150 °C caractéristique d'une transition de phase. En revanche l'analyse pour les composés **RuLa** et **RuLaa** n'a pas permis d'identifier une température de transition vitreuse.

En revanche, un processus exothermique, corrélé avec une perte de masse, est caractéristique d'une dégradation du composé étudié. On peut remarquer que pour le ligand **La**, le début du processus exothermique débute vers 220 °C. Pour les complexes, on observe un début de perte de masse significative à 230 °C pour **RuLaa** et à 250 °C pour **RuLa**.

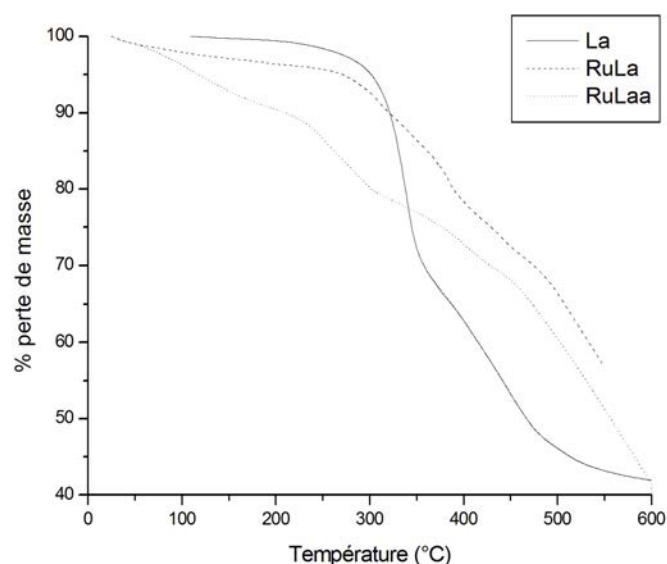


Figure 148 : Analyse DSC sous N_2 , perte de masse.

Tableau 24 : Température de transition vitreuse et de décomposition des composés **La**, **RuLa**, **RuLaa**.

	T _g (°C)	T décomposition (°C)
La	150	220
RuLa	-	250
RuLaa	-	230

PREPARATION DES FILMS

Nous avons effectué des études préalables sur des films dont la préparation est décrite succinctement dans la partie expérimentale. Ces films n'ont pas fait l'objet d'études permettant de mesurer leur épaisseur ou leur parfaite homogénéité. Notre objectif ici s'est limité à étudier leurs propriétés en optique non linéaires (SHG, corona poling...)

Des films minces de ces composés dans une matrice PMMA ont été réalisés à une concentration de 10% w/w par spin-coating. Des solutions dans le chloroforme ont été préparées pour la formation de ces films.

Quelques gouttes d'une solution sont déposées sur la plaque de verre permettant de recouvrir la quasi-totalité de la surface de la plaque. Un programme spécifique comprenant trois étapes a été suivi afin de former des films homogènes et lisses. Une première étape d'accélération à 50 rpm.s⁻² jusqu'à obtenir une vitesse de 1000 rpm.s⁻¹ (20 s) puis un plateau à 1000 rpm.s⁻¹ pendant 20 secondes et enfin une décélération équivalente à la première étape (-50 rpm.s⁻²) permet d'obtenir des films de bonnes qualités

Spécifiquement, deux films plus épais du composé RuLaa ont été formés avec une vitesse beaucoup plus basse (environ 100 rpm.s⁻¹).

CORONA POLING

Le « corona poling » ou orientation sous champ électrique a été effectué à l'aide d'un générateur de haute tension, le chauffage est obtenu grâce à une plaque chauffante contrôlée par ordinateur. Une fois la température désirée obtenue, le chauffage est maintenu pendant 10 à 20 min tout en appliquant une tension d'environ 4,5 kV grâce au générateur et un fil de tungstène placé à quelques millimètre de l'échantillon (la plaque chauffante jouant le rôle de masse). Au bout des 10 ou 20 min, on opère un retour progressif à température ambiante alors même que le champ électrique est maintenu jusqu'à ce que cette température soit rétablie.

MESURES SHG

Le montage permettant de mesurer le signal SHG d'un échantillon est présenté figure 149. Un laser Ti :sapphire avec une gamme spectral de 670 à 1100 nm produit des impulsions de 120 fs avec une fréquence de 80 MHz. Le faisceau laser traverse successivement un polarisateur puis un obturateur contrôlé informatiquement avant d'arriver dans l'objectif du microscope.

Une fois le corona poling effectué, l'échantillon est placé sur une palette multidirectionnelle permettant de la déplacer dans les trois directions x, y et z.

L'objectif du microscope permet de focaliser le faisceau du laser. La palette permet de placer l'échantillon, avec une précision de $0,1\ \mu\text{m}$, aux alentours du point focal du laser. Le signal SHG produit est ensuite filtré pour éliminer le faisceau incident et est détecté par une caméra CCD. Un miroir galvanométrique est placé entre le polariseur et l'objectif. Contrôlé informatiquement, il permet de déplacer le point focal sur les axes x et y, permettant ainsi d'irradier point par point une large surface du film (plusieurs centaines de μm^2).

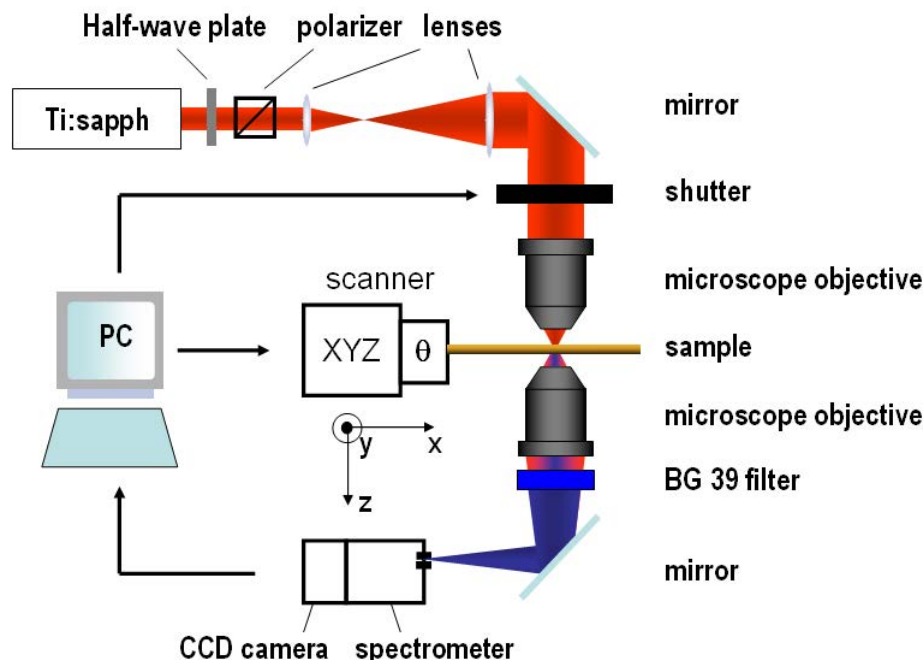


Figure 149 : Montage SHG.

Il est à noter que l'intensité du signal SHG ne dépend pas de la longueur d'onde du laser mais il faut veiller à se placer dans une zone où les photons produits par un processus SHG ne soit pas réabsorbé par l'échantillon. En effet, si nous prenons l'exemple du composé **La**, avec un maximum d'absorbance à $472\ \text{nm}$ et une zone de transparence située au-delà de $550\ \text{nm}$, l'irradiation de ce composé à $950\ \text{nm}$ produira un signal SHG à la moitié de cette longueur d'onde, soit $475\ \text{nm}$. Les photons produits par ce processus risquent d'être en grande partie réabsorbé par l'échantillon. Il est donc préférable d'utiliser une longueur d'onde du faisceau laser incident produisant un signal SHG dans la zone de transparence du composé, dans notre cas il faudrait utiliser un laser avec une longueur d'onde de $1,1$ ou $1,2\ \mu\text{m}$. Le montage expérimental que nous utilisons ne couvre pas cette gamme spectre, à défaut une zone partiellement transparente du spectre d'absorption du composé sera recherchée.

PHOTO-ISOMERISATION A DEUX PHOTONS

Les irradiations à deux photons peuvent être effectuées avec le même montage que pour les mesures SHG, c'est d'ailleurs un des avantages de l'utilisation de cette technique. Les deux processus demandent le même montage expérimental mais une puissance du laser plus élevée. L'irradiation à deux photons, qui demande une densité de photon plus importante, peut être obtenue en augmentant la puissance ($> 80\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) par rapport aux mesures SHG ($< 70\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Il est possible d'effectuer les irradiations à deux photons dans une gamme spectrale allant 700 à $850\ \text{nm}$ (la puissance élevée nécessaire au processus restreint la gamme spectrale).

Pour nos composés, il nous est impossible de se placer dans une zone de transparence située au-delà de 600 nm pour **La** et au-delà de 650 nm pour **RuLa** et **RuLaa** (voir figure 150) correspondant donc à une longueur d'onde incidente supérieur à 1,2 μm . En revanche, les trois composés possèdent une zone de faible absorbance située entre 350 et 400 nm (voir figure 150). Une longueur d'onde commune aux trois composés a été choisie pour les lectures SHG à 750 nm.

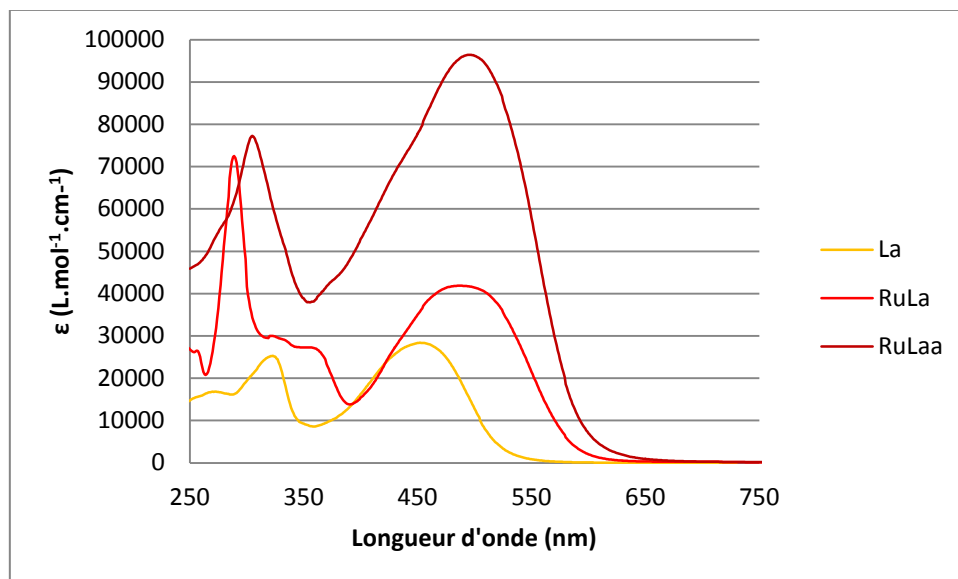


Figure 150 : Spectre d'absorption dans le CH_2Cl_2 à température ambiante ($[c] \approx 10^{-6} \text{ M}$).

La longueur d'onde du laser sera modulée sur toute la gamme spectrale en fonction du composé utilisé et des résultats obtenus. Si nous prenons le cas particulier de **RuLa**, les mesures d'irradiation pourraient être effectuées à différentes longueur d'onde correspondant aux différentes bandes d'absorption à deux photons du composé. Ce « criblage » nous permettra d'identifier la longueur d'onde la plus efficace pour induire le processus de photo-isomérisation.

Pour l'écriture et la lecture, plusieurs paramètres sont modulables. La puissance du laser peut-être modulée de quelques mW à plusieurs centaines de mW. Généralement, la lecture s'effectue entre 40 et 70 mW. L'écriture peut s'effectuer à plus de 100 mW mais une puissance trop forte peut détruire le film. Pour notre étude, nous nous sommes fixés une limite de 150 mW nous assurant la préservation de l'intégrité de nos films.

PHOTO-MODULATION DU SIGNAL SHG

La

Pour **La**, un premier corona poling a été effectué à 120 °C et a permis de conclure que la température n'était pas suffisante pour orienter les chromophores sous champ électrique, il en résultait une réponse SHG nulle.

Un deuxième test, effectué cette fois-ci à 150 °C qui correspond à sa température de transition vitreuse a permis de générer un signal SHG.

L'échantillon est ensuite placé dans le microscope, fixé sur une palette permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions de l'espace (figure 149). À l'aide d'une caméra, l'échantillon est placé aux environs du point focal du laser. Ensuite des mesures de SHG sont effectuées afin de maximiser le signal : l'échantillon est déplacé avec précision, l'alignement du faisceau laser ainsi que sa puissance sont ajustés.

L'excitation à deux photons du film a été tentée à différentes longueurs d'onde (750, 800 et 850 nm) ainsi que la puissance du laser (sur une gamme de 80 à 150 mW). En accord avec le spectre d'absorption à deux photons, le meilleur contraste a été obtenu à 850 nm avec une puissance de 130 mW. La lecture s'est elle effectuée à une puissance de 67 mW. Chaque pixel a été irradié 2 ms en écriture et 0,15 ms en lecture. Comme on peut le voir sur l'image, la zone plus foncée au centre correspond à la zone qui a été irradiée à deux photons.

Ces paramètres nous ont permis d'obtenir un contraste intéressant et la possibilité de lire l'échantillon sans perte de signal SHG.

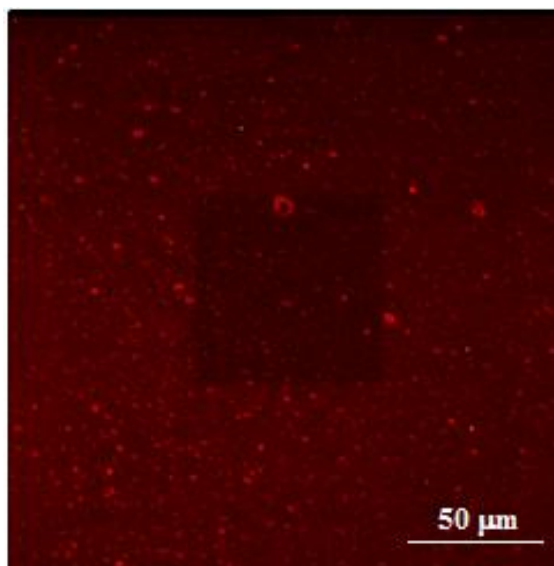


Figure 151 : Image issue de la réponse SHG d'un film de La/PMMA après irradiation à deux photons.

RuLaa

Un premier corona poling à 120 °C n'a pas conduit à une réponse SHG. Les poling à 150 et 200 °C ont en revanche permis d'obtenir une réponse SHG. Si le poling à 200 °C permet d'obtenir une réponse, il dégrade le film provoquant un nombre important d'artefacts de mesure (probablement dus à la formation d'agrégats) se traduisant par une saturation du photomultiplicateur utilisé comme détecteur de photons SHG. Le film orienté à 150 °C a donc préférentiellement été utilisé pour les mesures.

De même que pour **La**, la phase d'écriture a été testée à différentes longueurs d'onde 750, 800 et 850 nm.

L'irradiation à 750 nm à des puissances laser de 80 à 150 mW ne conduit pas à une photo-désorientation induite à deux photons. Pas de contraste observé pour cette longueur d'onde.

En revanche les essais à 800 nm et 850 nm montrent cette fois-ci que l'irradiation à deux photons permet de provoquer la photo-isomérisation des chromophores. On peut aussi noter que le processus est plus efficace à 850 nm qu'à 800 nm, une puissance plus élevée (140 mW à 800 nm contre 110 mW pour l'irradiation à 850 nm) a en effet été nécessaire pour obtenir un contraste équivalent.

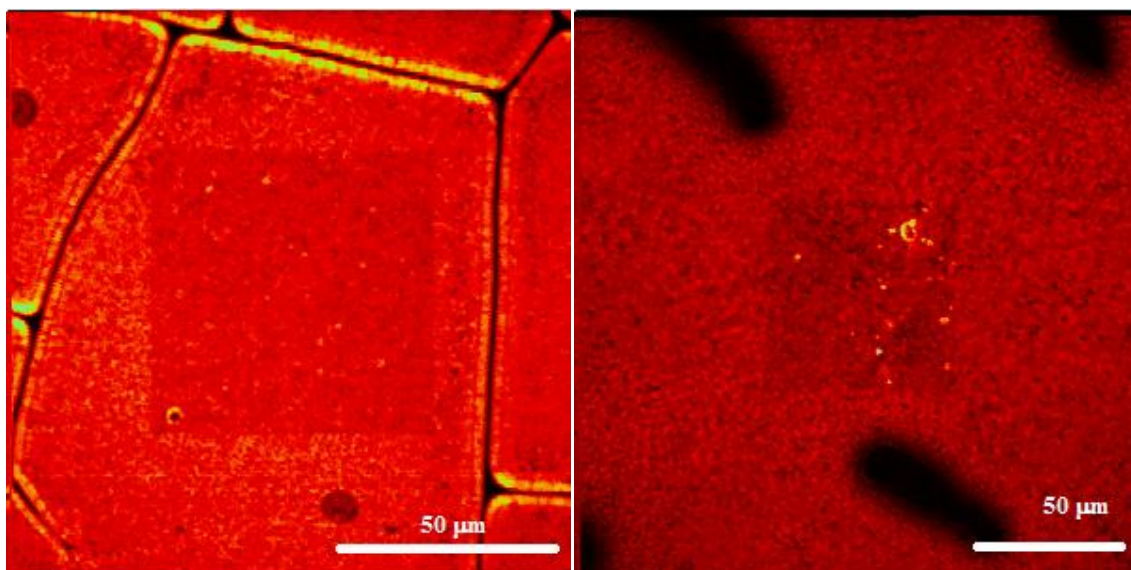


Figure 152 : Réponse SHG d'un film de RuLaa/PMMA après irradiation à deux photons à 800 nm (gauche) et 850 nm (droite).

Les zones en noir sur les images sont des zones sans réponse SHG correspondant à des failles sur le film où il n'y a que le substrat montrant ainsi qu'il est totalement inactif en SHG.

La différence d'intensité du signal entre les deux images traduit uniquement le fait que la lecture s'est faite à une puissance différente ou que la sensibilité du photomultiplicateur est modifiée.

Il est encourageant de voir que le corona poling a fonctionné malgré le fait que les composés utilisés sont des complexes métalliques chargés qui auraient pu conduire à de graves dysfonctionnements comme une non-orientation des chromophores ou la séparation des cations métalliques de leurs contre-anions à l'intérieur du film (les anions attirés par la cathode, les cations par l'anode). Nous confirmons cet orientation par la présence d'une signal SHG. Des conditions spécifiques de corona poling pour chaque composé a été développé.

Une irradiation à deux photons sur **La**, **RuLaa** conduit à un contraste entre zones irradiées et zones non irradiées. Le contraste semble plus proncé pour **La**, cependant il s'agit dans ce cas d'un film mince. Dans le cas du complexe **RuLaa**, c'est un film épais qui a été étudié. La proportion de molécules reorientées est donc plus faible. Malgré cela, on observe une différence ce qui est très encourageant compte tenu que ce ne sont que des études préliminaires.

CONCLUSION

Nous avons synthétisé trois complexes hétéroleptiques comprenant deux ligands pour l'absorption à deux photons et un ligand comprenant un motif azobenzène. Ces complexes ont été caractérisés par RMN ^1H et les signaux ont été entièrement attribués à leurs protons respectifs. Ils présentent une très forte absorbance dans le visible ainsi que des propriétés de luminescence.

Le complexe **RuLaa** présente des propriétés d'émission de phosphorescence intéressante. La structuration du spectre est composée de deux maxima d'émission dont l'intensité relative varie en fonction de la longueur d'onde d'excitation traduisant le fait que plusieurs transitions de type MLCT sont responsables de ces différentes émissions. Il possède aussi un rendement quantique supérieur aux complexes de référence **2** et **RuLa**.

Parmi les trois complexes synthétisés seul **RuLaa** possède des propriétés de photochromisme. Sur la nature du solvant, on observe deux types de processus : photo-blanchiment dans le cas de l'acétonitrile et photo-isomérisation pour le dichlorométhane. Le complexe **RuLaa** montre un comportement photochromique similaire au complexe **RuLa**.

Nous avons étudié le potentiel des composés **La** et **RuLaa** en photo-modulation du signal SHG. Les films formés avec ces composés s'orientent sous champ électrique par corona poling leur conférant une réponse en SHG. L'irradiation à deux photons produit la photo-désorientation des chromophores induisant une diminution du signal SHG, permettant d'obtenir un contraste entre les zones irradiées et les zones non irradiées.

Ces résultats préliminaires confirmant qu'il est possible d'obtenir une photo-modulation du signal SHG sont, pour nous, encourageants. Ils nous ont permis de valider le concept concernant l'utilisation de complexes multifonctionnels pour ce type d'applications.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. (a) Gindre, D.; Boeglin, A.; Fort, A.; Mager, L.; Dorkenoo, K. D., Rewritable optical data storage in azobenzene copolymers. *Opt. Express* **2006**, *14* (21), 9896-9901; (b) Gindre, D.; Ka, I.; Boeglin, A.; Fort, A.; Dorkenoo, K. D., Image storage through gray-scale encoding of second harmonic signals in azo-dye copolymers. *Applied Physics Letters* **2007**, *90* (9), 094103-094103-3.
2. Williams, G. O.; Chen, J. S.; Euser, T. G.; Russell, P. S. J.; Jones, A. C., Photonic crystal fibre as an optofluidic reactor for the measurement of photochemical kinetics with sub-picomole sensitivity. *Lab on a Chip* **2012**, *12* (18), 3356-3361.
3. De Boni, L.; Misoguti, L.; Zílio, S. C.; Mendonça, C. R., Degenerate Two-Photon Absorption Spectra in Azoaromatic Compounds. *Chemphyschem* **2005**, *6* (6), 1121-1125.
4. Kober, E. M.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J., Solvent dependence of metal-to-ligand charge-transfer transitions. Evidence for initial electron localization in MLCT excited states of 2,2'-bipyridine complexes of ruthenium(II) and osmium(II). *Inorganic Chemistry* **1984**, *23* (14), 2098-2104.

PARTIE EXPERIMENTALE

PREPARATION DES FILMS

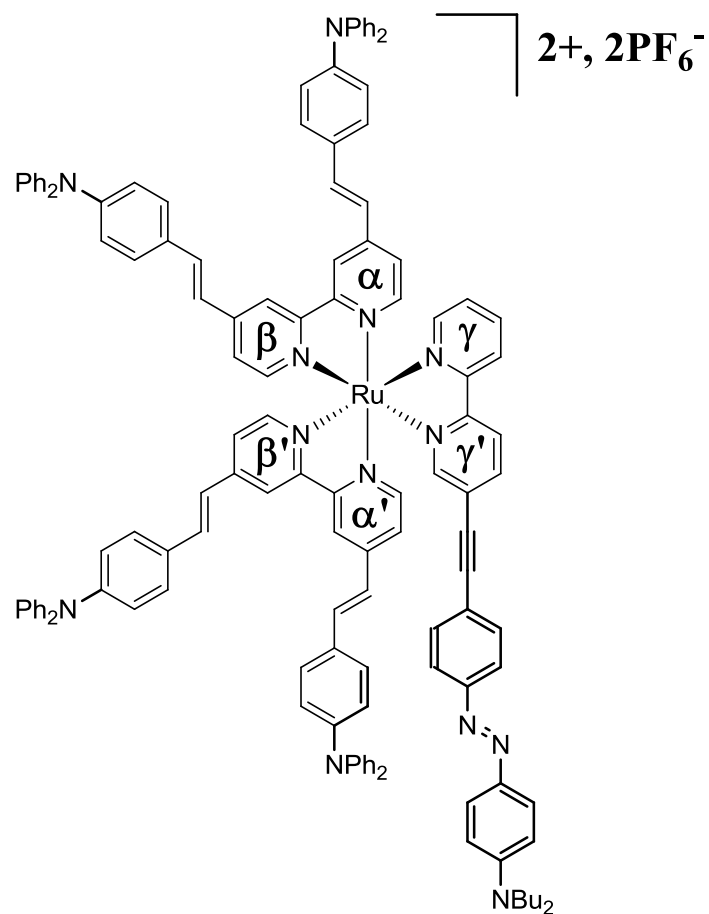
Pour un film à X% : 100 mg de PMMA+chromophore (ex : pour les films à 5%, 5 mg de chromophore et 95 mg de PMMA ont été utilisés) ont été dissous dans 2 mL de chloroforme, les solutions ont été soumises aux ultra-sons pendant 5 min avant d'être filtrées.

Des plaques de verre ont été préparées en les plongeant dans une solution de Nocromix® pendant 2h, rincées dans l'eau puis placées dans du méthanol et soumises aux ultra-sons pendant 20 min. Les plaques ont nouvelle fois été rincées au méthanol puis placées à 80 °C dans une étuve.

SYNTHÈSE DES PRODUITS

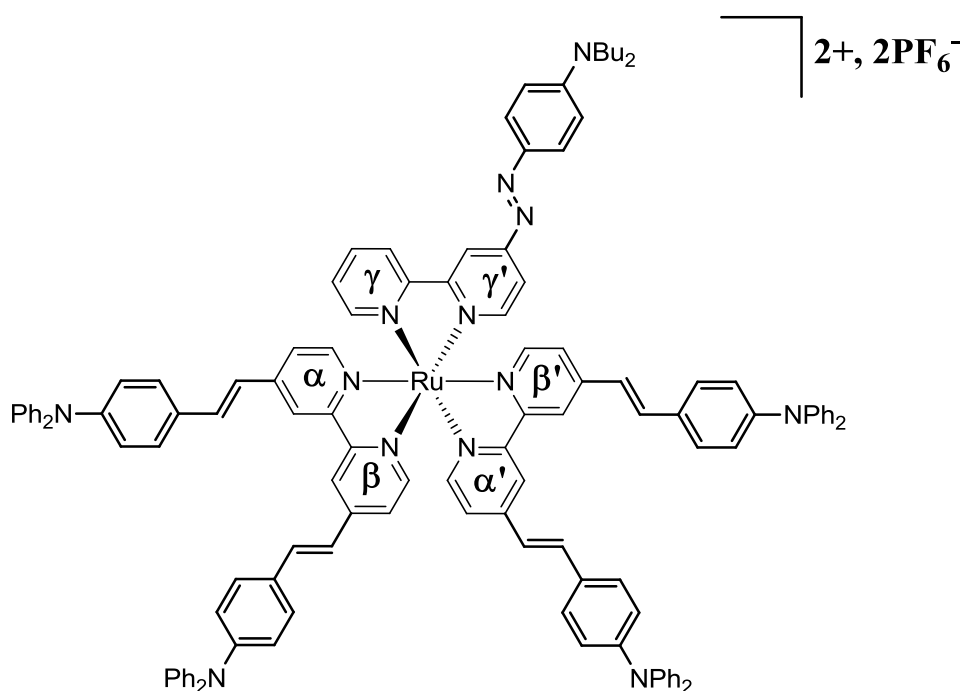
General synthetic procedure for Ru(Bpy-1)₂(bpy-Azo)(PF₆)₂.

Ru(Bpy-1)₂Cl₂ (156 mg, 0.1 mmol) and corresponding bipyridine (0.1 mmol) were dissolved in 20 mL of a degassed mixture of ethanol/water (8:2) and heat at reflux for 1 night. After cool down to room temperature, 50 mL of water and 10 mL of KPF₆ saturated solution were added. The precipitate was filtered, washed with water and diethyl ether. The red solid was dried under vacuum.

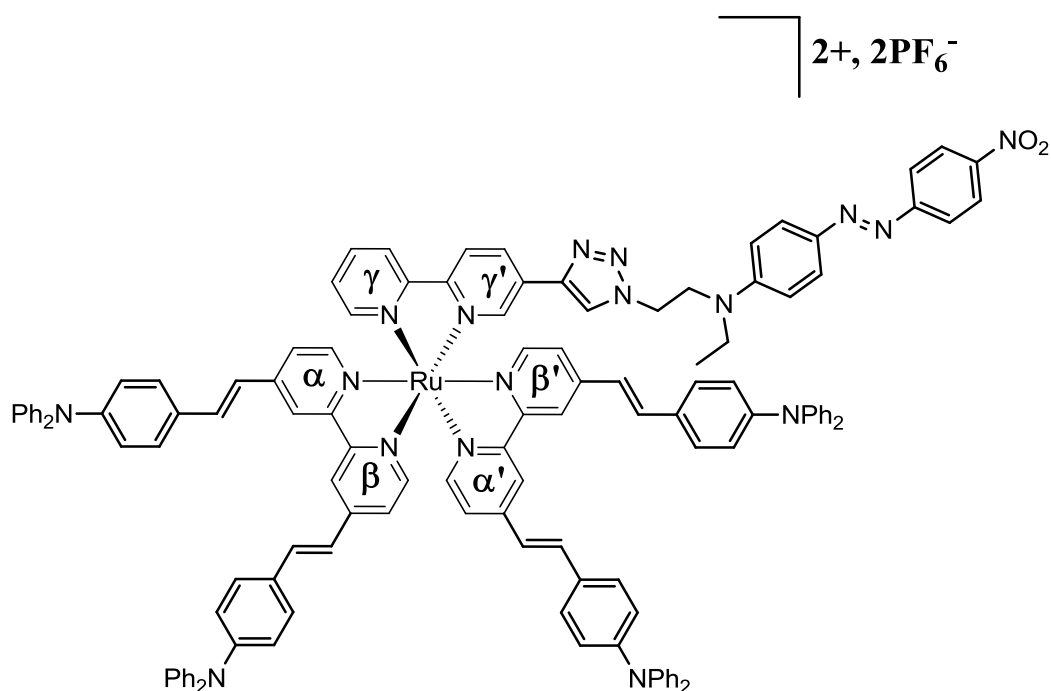
$$\text{Ru}(\text{Bpy-1})_2(\text{La})(\text{PF}_6)_2 \text{ (RuLaa)}.$$


The pure product was obtained after column chromatography on silica gel, with CH₃CN/H₂O/KNO_{3sat} (95:5:0.5) as eluent, as red solid (113 mg, 56%). ¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ 8.58 (s, 4H, **α,α',β,β'**-3), 8.51 (m, 2H, **γ,γ'**-3), 8.18 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, **γ'**-4), 8.10 t, *J* = 7.8 Hz, 1H, **γ**-4), 7.96 (s, 1H, **γ'**-6), 7.86 (m, 1H, **γ**-6), 7.83 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, Ar_A), 7.78 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, Ar_{A'}), 7.68 (m, 1H, **γ**-5), 7.60 (m, 4H, **α,α'**-6), 7.55 (d, *J* = 8.1 Hz, 8H, ArH), 7.48 (m, 4H, CH=CH), 7.33 (m, 16H, **m**-Ar), 7.20-7.10 (m, 28H, **σ,p**,CH=CH), 7.05 (d, *J* = 8.1 Hz, 8H, ArH), 6.73 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, Ar_B), 3.41 (m, 4H), 1.64 (m, 4H), 1.43 (m, 4H), 1.01 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H).

Ru(Bpy-1)₂(Lc)(PF₆)₂ (RuLcc).



The pure product was obtained after column chromatography on silica gel, with CH₃CN/H₂O/KNO_{3sat} (95:5:0.5) as eluent, as red solid (129 mg, 67%). ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ 8.71 (s, 1H, γ'-3), 8.57 (s, 4H, α,α',β,β'-3), 8.53 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, γ-3), 8.10 (m, 1H, γ-4), 7.96 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar_A), 7.89 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H, γ-6), 7.83 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H, γ'-6), 7.75 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H, γ'-5), 7.68-7.60 (m, 4H, α,α',β,β'-6), 7.56 (d, *J* = 16.0 Hz, 4H, CH=CH), 7.53 (d, *J* = 6.6, 8H, Ar-H), 7.50-7.40 (m, 5H, α,α',β,β',γ-5), 7.33 (m, 16H, *m*-Ar), 7.17 (d, *J* = 16.0 Hz, 4H, CH=CH), 7.15 (m, 24H, *o,p*-Ar), 7.04 (d, *J* = 6.6, 8H, Ar-H), 6.79 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar_B), 3.47 (m, 4H), 1.69 (m, 4H), 1.44 (m, 4H), 1.02 (t, *J* = 6.7 Hz, 6H).

Ru(**Bpy-1**)₂(**Ld**)(PF₆)₂ (**RuLdd**).

The pure product was obtained after column chromatography on silica gel, with CH₃CN/H₂O/KNO_{3sat} (95:5:0.5) as eluent, as red solid (108 mg, 47%). ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ 8.55 (s, 4H, **α,α',β,β'**₃), 8.47 (s, 1H, **γ'**₃), 8.41 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, **γ**₃), 8.29 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar_{B'}), 8.18 (s, 1H, t), 8.06 (m, 1H, **γ**₄), 7.90 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar_{A'}), 7.86 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, Ar_A), 7.85 (m, 1H, **γ**₆), 7.66 (m, 4H, **α,α',β,β'**₆), 7.65 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H, **γ'**₆), 7.56 (d, *J* = 16.0 Hz, 4H, CH=CH), 7.53 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H, **γ'**₅), 7.53 (d, *J* = 6.6, 8H, Ar-H), 7.45 (m, 5H, **α,α',β,β',γ**₅), 7.33 (m, 16H, **m**-Ar), 7.17 (d, *J* = 16.0 Hz, 4H, CH=CH), 7.15 (m, 24H, **σ,p**-Ar), 7.04 (d, *J* = 6.6, 8H, Ar-H), 6.79 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar_B), 4.61 (t, *J* = 5.7 Hz, 2H), 3.924 (t, *J* = 5.8 Hz, 2H), 3.32 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.11 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H).

Conclusion Générale

Durant ce travail de thèse, nous avons cherché à synthétiser des complexes de coordination hétéroleptiques présentant à la fois des qualités au titre d'absorbeurs bi-photoniques et un caractère photochrome. De ce fait nous avons orienté nos études vers le design de complexes de ruthénium tris-bipyridine, multifonctionnels. Des ligands bipyridine à systèmes π -conjugués étendus ont été synthétisés, puis complexés au centre métallique. D'autre part, nous avons synthétisé une série de ligands bipyridine porteurs d'une fonction azoïque, qui devait conférer à l'ensemble les propriétés photochromes souhaitées. Nous avons étudié les propriétés en absorption à deux photons et en photochromisme de chacun des complexes résultants.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à l'étude comparative de complexes homo et hétéroleptiques possédant des ligands à systèmes π -conjugués étendus dont la structure de type Donneur-Accepteur-Accepteur-Donneur devait présenter une certaine potentialité pour l'absorption à deux photons. Les ligands **Bpy 1-3** possèdent en effet de bonnes sections efficaces à deux photons. Ces ligands présentent en outre de bonnes propriétés en luminescence, observées notamment au travers des rendements quantiques élevés.

Ces ligands ont donné lieu à la synthèse de deux séries de trois complexes homo et hétéroleptiques ayant des sections efficaces élevées. Le nombre de ligands **Bpy x** influence grandement les sections efficaces de ces complexes, avec une augmentation de la section efficace de façon concomitante à l'augmentation du nombre de ces ligands. Cette augmentation n'est cependant pas proportionnelle, observation qui nécessite des études complémentaires afin d'être mieux comprise. Nous avons notamment identifié un complexe ; $\text{Ru}(\text{bpy})(\text{Bpy } 2)_2(\text{PF}_6)_2$ qui présente une section efficace de 1665 GM, analogue à celle du complexe homoleptique $\text{Ru}(\text{Bpy } 2)_3(\text{PF}_6)_2$ correspondant. Nous avons estimé que ce complexe pourrait être modifié en y insérant un ligand photochrome et ainsi obtenir un complexe multi-fonctionnel.

Nous avons par la suite étudié les propriétés en photochromisme de complexes de ruthénium tris-bipyridine originaux comprenant un motif azobenzène. Plusieurs ligands différant par le lien entre la bipyridine et l'azobenzène ont été synthétisés. Nous avons montré que ce lien influence les propriétés photochromiques de ces ligands. Nous avons synthétisé les complexes dipolaires correspondant $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{La-d})(\text{PF}_6)_2$. La complexation bouleverse profondément le photochromisme de l'azobenzène. Il s'est avéré que seul le composé **RuLa** était actif avec des caractéristiques cinétiques notablement différentes du ligand **La** correspondant. De façon surprenante, le complexe **RuLc**, pour lequel le caractère donneur-accepteur du fragment azobenzène est le plus marqué ne présente pas de comportement photochrome. L'hypothèse d'un peuplement réciproque des niveaux excités à l'origine de l'émission ou du photochromisme ne semble pas permettre de rendre compte de ces observations. Des calculs théoriques sont en cours pour tenter d'expliquer cette singularité.

Cette seconde série de composés hétéroleptiques a fait l'objet d'une mise en évidence de leurs propriétés optiques non linéaires : les ligands comprenant un motif azobenzène ainsi que les complexes résultants possèdent des sections efficaces élevées, de l'ordre de 100 à 300 GM pour les ligands et aux environs de 800 GM pour les complexes. Les bonnes propriétés en photochromisme de **RuLa**, ainsi que ces propriétés en absorption à deux photons laissent envisager que le ligand **La** serait particulièrement attrayant pour la synthèse de complexes multi-fonctionnels comprenant les ligands à systèmes π -conjugués étendus.

Dans un dernier chapitre, nous discutons du potentiel en modulation du signal SHG de films composés de photochromes. En premier lieu des complexes de ruthénium possédant deux ligands **Bpy 1** et un ligand azo **La-d** ont été synthétisés. Le complexe **RuLaa** s'est distingué par une émission de luminescence. Sa structuration laisse apparaître deux maxima d'émission correspondant à plusieurs états excités de type $^3\text{MLCT}$. Le complexe

RuLaa et aussi le seul de ces complexes qui présente un comportement photochromique. La nature du solvant influence grandement le photochromisme de ce système à l'image des complexes **RuLa-d**.

Les composés **La** et **RuLaa** ont alors été étudiés sous forme de films. Nous avons ensuite procédé à des essais préliminaires sur ces composés concernant la modulation du signal SHG. Les premiers résultats ont été plutôt encourageants. Nous souhaitons optimiser toutes les composantes du processus (formation des films, corona poling, irradiation à deux photons) afin de déterminer le potentiel de ces composés en stockage optique de données.

Un point fort de cette thèse est la mise en évidence des propriétés intéressantes en absorption biphotonique des composés hétéroleptiques dont $\text{Ru}(\text{bpy})(\text{Bpy } \mathbf{2})(\text{PF}_6)_2$ est un exemple frappant. Au delà de ces valeurs, l'attrait particulier de tels complexes réside dans la possibilité qu'ils offrent d'intégrer une fonction spécifique de façon indépendante.

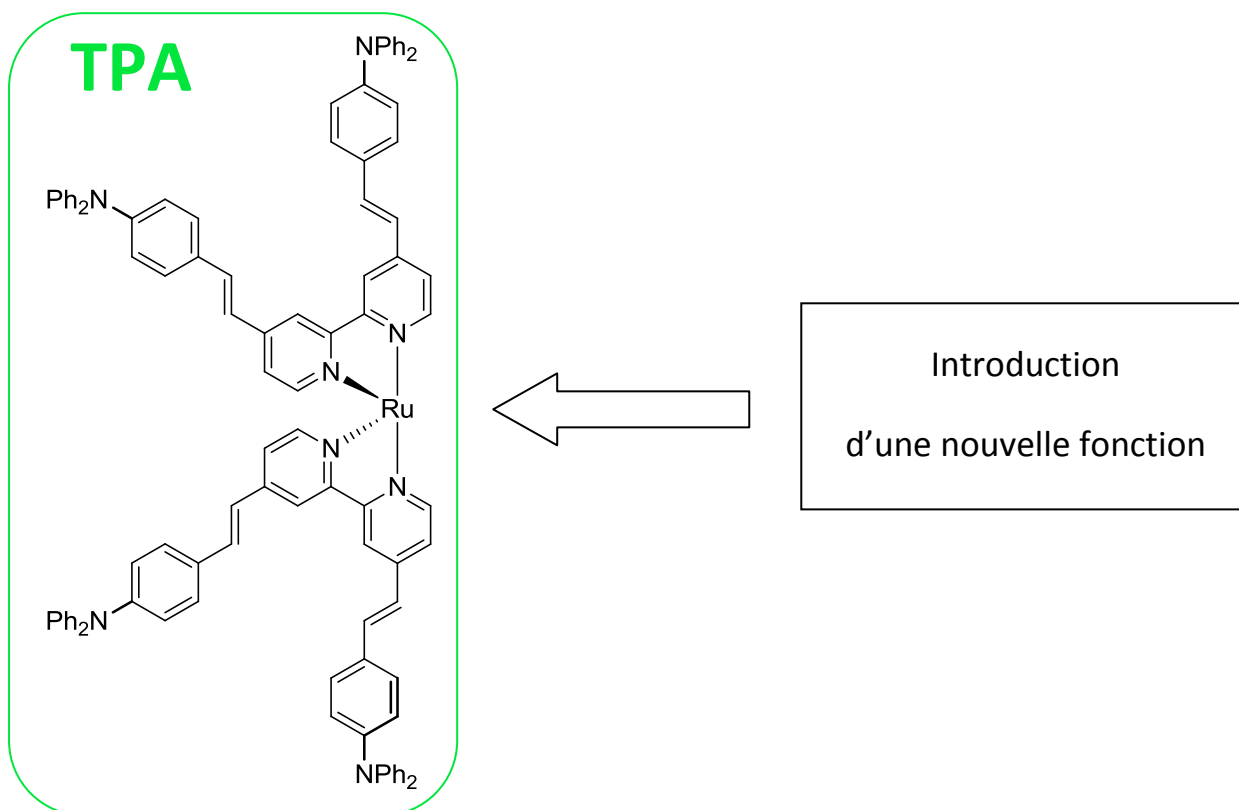


Figure 153 : Représentation du potentiel de ce type de complexes pour former des composés multifonctionnels.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur l'introduction d'un photochrome pour le stockage optique de données. D'autres possibilités s'offrent à nous, vers des applications comme par exemple l'imagerie ou de la thérapie photo-dynamique. Par exemple, des complexes analogues aux nôtres ont montré qu'ils étaient de bons producteurs d'oxygène singlet y compris à deux photons. Une telle association pourrait donner lieu à de bons candidats pour la thérapie photo-dynamique. Nous pouvons envisager la construction de complexes associant un site de reconnaissance moléculaire tel que l'acide folique, qui permettrait l'insertion d'un site de reconnaissance spécifique aux cellules cancéreuses. En effet, des protéines surexprimées autour de certaines cellules cancéreuses possèdent un site de reconnaissance de l'acide folique notamment les cancers de l'épiderme. La PDT est particulièrement indiquée pour ce type de cancer en raison de la proximité des zones à traiter avec la surface de la peau. Nos composés, à fortes sections efficaces en absorption biphotonique et fortement émissifs, pourraient trouver ici un autre champ d'applications.

Résumé

Le développement des nouvelles technologies, de l'informatique et d'internet ces dernières décennies s'est accompagné d'une demande croissante de supports de stockage de l'information. En particulier, le stockage optique de données.

Les supports conventionnels (Cd-Rom, Blue-ray...), basé sur un stockage en surface du disque, ont atteint aujourd'hui leurs limites. Une nouvelle technologie en cours de développement, basée sur un stockage de données en trois dimensions, est une alternative prometteuse pour supplanter les supports conventionnels. Les matériaux doivent intégrer des entités aux propriétés photochromes (commutateur moléculaire) et d'absorption multi-photonique démontrées.

Au cours de cette thèse, nous avons envisagé la synthèse de molécules fonctionnelles qui présenteraient ces deux caractéristiques.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à l'étude comparative de complexes homo et hétéroleptiques de ruthénium présentant une certaine potentialité pour l'absorption à deux photons. Nous avons montré que ces systèmes étaient très actifs et qu'ils permettaient d'accueillir une entité photochrome sans perte des propriétés bi-photoniques.

Nous avons par la suite étudié les propriétés en photochromisme de complexes de ruthénium tris-bipyridine originaux comprenant un motif azobenzène. La complexation bouleverse profondément le photochromisme de l'azobenzène avec des caractéristiques cinétiques notablement différentes de celles des ligands.

Enfin, nous avons étudié les propriétés de complexes hybrides composés de ligands pour l'absorption à deux photons et d'autres pour le photochromisme, ces composés sont à actifs dans ces deux domaines. Nous discutons ensuite du potentiel du comportement optiques de films composés de ces complexes.

Nous avons procédé à des essais préliminaires de modulation du signal SHG sur ces films qui ont été plutôt encourageants. Nous souhaitons optimiser toutes les composantes du processus afin de déterminer le potentiel de ces composés en stockage optique de données.